

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-027634

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

(51)Int.Cl.

F01N 3/28  
B01D 53/86  
B01D 53/94  
F01N 3/08  
F01N 3/24

(21)Application number : 11-162840

(71)Applicant : DAIMLERCHRYSLER AG

(22)Date of filing : 07.05.1999

(72)Inventor : KONRAD BRIGITTE  
KRUTZSCH BERND DR  
VOIGTLAENDER DIRK

(30)Priority

Priority number : 98 19820828 Priority date : 09.05.1998 Priority country : DE

## (54) EXHAUST EMISSION CONTROL DEVICE FOR REDUCING DISCHARGE OF NITROGEN OXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust emission control device capable of performing the composition process at a lean operation ratio as high as possible while effectively reducing the nitrogen oxide content contained in the combustion waste gas such as the exhaust of internal combustion engine for vehicle at a relatively low cost.

SOLUTION: An exhaust emission control device for internal combustion engine has a first catalyst device 3 for generating ammonia NH<sub>3</sub> from an exhaust gas component in the case of the thick exhaust gas composition and a second catalyst device 4 connected behind of a the first catalyst device 3.

The second catalyst device 4 temporarily stores the ammonia generated by the first catalyst device 3 in the case of thick exhaust gas composition, and on the other hand, in the case of the lean exhaust gas composition, the ammonia temporarily stored in the nitrogen oxide NO<sub>x</sub> contained in the exhaust gas is used as a reducing agent so as to react for reduction. With this structure, a third catalyst device 2 connected ahead of the first catalyst device 3 temporarily stores the nitrogen

oxide contained in the exhaust gas in the case of lean exhaust gas composition, and on the other hand, in the case of thick exhaust gas composition, the previously and temporarily stored nitrogen oxide is liberated again.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-27634  
(P2000-27634A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
F 0 1 N 3/28	3 0 1	F 0 1 N 3/28	3 0 1 F
B 0 1 D 53/86	Z A B	3/08	A
53/94			B
F 0 1 N 3/08		3/24	E
		B 0 1 D 53/36	Z A B

審査請求 有 請求項の数 1 書面 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-162840  
(22) 出願日 平成11年5月7日 (1999.5.7)  
(31) 優先権主張番号 19820828.6  
(32) 優先日 平成10年5月9日 (1998.5.9)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 599034309  
ダイムラー・クライスラー・アクチエンゲゼル  
シャフト  
DaimlerChrysler AG  
ドイツ連邦共和国シットウツガルト・エ  
ツプレシユトラークセ225  
(72) 発明者 ブリギッテ・コンラード  
ドイツ連邦共和国ブラウシユタイン・ネリ  
ーザクス-シユトラークセ14  
(74) 代理人 100062317  
弁理士 中平 治

最終頁に続く

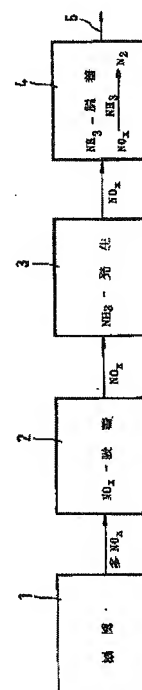
(54) 【発明の名称】 窒素酸化物の放出を減少する排気ガス浄化装置

(57) 【要約】

【目的】 排気ガス浄化装置において、自動車機関排気ガスのような燃焼廃ガスの窒素酸化物含有量を効果的にかつ比較的僅かな費用で減少し、燃焼過程をできるだけ高い希薄運転比率で行う。

【構成】 内燃機関用排気ガス浄化装置は、濃厚な排気ガス組成では適当な排気ガス成分からアンモニア  $\text{NH}_3$  を発生する第1の触媒装置3と、第1の触媒装置3の後に接続される第2の触媒装置4とを持ち、第2の触媒装置4が、濃厚な排気ガス組成では第1の触媒装置3により発生されるアンモニアを一時貯蔵し、希薄な排気ガス組成では排気ガスに含まれる窒素酸化物  $\text{NO}_x$  に、一時貯蔵されているアンモニアを還元剤として使用して還元反応を受けさせる。本発明により、第1の触媒装置3の前に接続される第3の触媒装置2が、希薄な排気ガス組成では排気ガスに含まれる窒素酸化物を一時貯蔵し、濃厚な排気ガス組成では前もって一時貯蔵されている窒素酸化物を再び遊離する。

FIG. 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 排気ガス浄化装置であって、濃厚な排気ガス組成では適当な排気ガス成分からアンモニア( $\text{NH}_3$ )を発生する第1の触媒装置(3)と、第1の触媒装置(3)の後に接続される第2の触媒装置(4)とを持ち、第2の触媒装置(4)が、濃厚な排気ガス組成では第1の触媒装置(3)により発生されるアンモニアを一時貯蔵し、希薄な排気ガス組成では排気ガスに含まれる窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )に、一時貯蔵されているアンモニアを還元剤として使用して還元反応を受けさせるものにおいて、第1の触媒装置(3)の前に接続される第3の触媒装置(2)が、希薄な排気ガス組成では排気ガスに含まれる窒素酸化物を一時貯蔵し、濃厚な排気ガス組成では前もって一時貯蔵されている窒素酸化物を再び遊離することとを特徴とする、窒素酸化物の放出を減少する排気ガス浄化装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、濃厚な排気ガス組成では適当な排気ガス成分からアンモニアを発生する第1の触媒装置と、第1の触媒装置の後に接続される第2の触媒装置とを持ち、第2の触媒装置が、濃厚な排気ガス組成では第1の触媒装置により発生されるアンモニアを一時貯蔵し、希薄な排気ガス組成では排気ガスに含まれる窒素酸化物に、一時貯蔵されているアンモニアを還元材として使用して還元反応を受けさせる、窒素酸化物の放出を減少する排気ガス浄化装置に関する。ここで“濃厚な排気ガス組成”及び“希薄な排気ガス組成”という概念は、濃厚運転即ち排気ガスを燃焼過程の理論比より上にある燃料比率で生じる排気ガスの組成、及び希薄運転即ち理論比より下にある燃料比率で生じる排気ガス比率を意味する。このような排気ガス浄化装置は、自動車機関の窒素酸化物放出を低く保つため、例えばこのような機関のために使用可能である。

## 【0002】

【従来の技術】例えば自動車内燃機関について、窒素酸化物の放出を少なくするため内燃機関を交互に希薄運転及び濃厚運転で運転し、付属する排気ガス浄化装置に1つ又は複数の並列な窒素酸化物吸着触媒を設け、希薄運転段階ではこの触媒が窒素酸化物を吸着し、濃厚運転段階では再び脱着して、排気ガス再循環又は他の技術により窒素酸化物を減少することは公知である。

【0003】更に供給される排気ガスに含まれる窒素酸化物を窒素に還元するため、窒素酸化物還元剤を外部から添加する排気ガス浄化装置も公知である。

【0004】最初にあげた種類の排気ガス浄化装置は欧州特許出願公開第0773354号明細書に記載されており、そこでは内燃機関の排気ガスの浄化に用いられる。アンモニアを発生する触媒装置は三元触媒により形成され、この三元触媒は、濃厚運転では排気ガスに含

れている窒素酸化物及び水素からアンモニアを合成する。こうして発生されるアンモニアは後に接続される触媒装置において吸着され、それにより一時貯蔵される。内燃機関の希薄運転の時間に三元触媒は、排気ガスに含まれる窒素酸化物を後に接続される第2の触媒装置へ通し、そこでアンモニアが再び遊離されて、還元反应用の還元剤として用いられ、この還元反応により窒素酸化物がアンモニアを酸化しながら窒素に変換される。両方の触媒装置は、前記の機能を果たすための適当な触媒材料例えば三元触媒用のパラジウム(Pd)又はセリウム(Ce)、及び銅(Cu)、鉄(Fe)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)及び/又はロジウム(Rh)で被覆されるゼオライト、酸化珪素、酸化アルミニウム及び/又は酸化チタンの材料を、アンモニアを吸着しかつ酸化する触媒装置のために含んでいる。希薄運転において一時貯蔵されているアンモニアが使い果たされると、濃厚運転へ切換えられる。この装置の難点は、濃厚運転では著しく少ない窒素酸化物が排気ガスに含まれ、従ってそれに応じて少ないアンモニアが発生されるか、又は特定のかんりの量のアンモニアを得るため、燃料消費に関しては不利な濃厚運転を比較的長い間行わねばならないことである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】自動車機関排気ガスのような燃焼廃ガスの窒素酸化物含有量を効果的にかつ比較的僅かな費用で減少し、燃焼過程をできるだけ高い希薄運転比率で行う、最初にあげた種類の排気ガス浄化装置の提供が、技術的問題として本発明の基礎になっている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、請求項1の特徴を持つ排気ガス浄化装置の提供によってこの問題を解決する。この装置では、濃厚な排気ガス組成では適当な排気ガス成分からアンモニアを発生する触媒装置の前に、希薄な排気ガス組成では排気ガスに含まれる窒素酸化物を一時貯蔵しかつ濃厚な排気ガス組成では前もって一時貯蔵されている窒素酸化物を再び遊離する触媒装置が接続されている。前に接続されるこの触媒装置は、例えば従来の窒素酸化物吸着触媒により形成することができ、希薄な排気ガス組成では排気ガスに含まれる窒素酸化物を吸着し、濃厚な排気ガス組成では吸着されている窒素酸化物を再び脱着する。この触媒装置において、希薄な排気ガス即ち濃厚燃焼運転におけるより著しく多くの窒素酸化物が生じる燃焼過程の希薄運転では、比較的多量の窒素酸化物が一時貯蔵可能である。この触媒装置が一時貯蔵される窒素酸化物で飽和されると、引続く希薄運転では、排気ガスに含まれる窒素酸化物が、希薄運転においてほぼ受動的なままでありかつアンモニアを発生する触媒装置を通して、アンモニアを一時貯蔵する触媒装置へ達し、そこで一時貯蔵されかつ還元剤として作

用するアンモニアを遊離しながら窒素に還元される。濃厚な排気ガス組成即ち燃料に富んだ理論比以上の混合気で行われる燃焼過程では、先行する希薄運転中に上流の触媒装置に一時貯蔵されていた窒素酸化物が遊離され、続く触媒装置においてアンモニアの発生に利用され、それからこのアンモニアが下流の触媒装置において一時貯蔵される。

【0007】希薄運転において濃厚運転におけるより著しく多い量で生じて一時貯蔵されるこの窒素酸化物の利用により、濃厚燃焼を行うそれぞれの段階において適量 10 のアンモニアを発生して一時貯蔵し、それに続く希薄運転段階において効果的な窒素酸化物還元のために利用することができる。全体としてこれは、高い希薄運転比率従ってそれに応じて少ない燃料消費での運転を可能にする。

【0008】本発明の有利な実施例が図面に示されており、以下に説明される。

【0009】

【実施例】図には例えば自動車機関のような内燃機関 1 が概略的に示され、その排気系に排気ガス浄化装置が組 20 込まれ、図示するように 3 つの前後に直列接続される触媒装置 2, 3, 4 及びここでは関係ないので図示していない別の構成素子を必要に応じて含んでいる。3 つの触媒装置は、流れ方向に見て窒素酸化物吸着触媒 2、この後に接続されるアンモニア発生触媒 3 及びそれに続くアンモニア吸着触媒 4 である。3 つの触媒装置 2, 3, 4 は従来の構造であり、それぞれ果たすべき機能に適した触媒材料を含んでいるが、これは上記の従来技術から公知であり、従ってこれ以上説明しない。アンモニアを発生 30 する触媒装置 3 のために例えば白金触媒材料を使用することができる。濃厚運転においてアンモニアを吸着しかつ希薄運転において窒素酸化物を還元するのに用いられる触媒装置 4 は、例えば従来のいわゆる SCR (選択触媒還元) 触媒により形成することができ、この SCR 触媒において窒素酸化物は選択触媒還元反応を受け、その際アンモニアが存在すると還元剤として作用する。このような SCR 触媒は十分なアンモニア一時貯蔵能力を持っている。図に基いて、希薄運転される機関 1 及び濃厚運転される機関 1 における 3 つの触媒装置 2, 3, 4 の種々の機能を以下に説明する。

【0010】図 1 は希薄運転段階中の状況を示している。この希薄運転では機関 1 は理論比以下の燃料比率即ち酸素に富んで運転される。その結果生じる希薄な排気ガス組成は比較的多量の窒素酸化物を含んでいる。窒素酸化物に富む排気ガスは窒素酸化物吸着触媒 2 へ達し、この触媒 2 が著しい量の窒素酸化物を吸着し、従って一時貯蔵することができる。窒素酸化物がこの触媒 2 により吸着されない場合、特に触媒 2 がその窒素酸化物貯蔵能力に達した場合、窒素酸化物は排気ガスと共に、この希薄運転段階では受動的なままであるアンモニア発生触 50

媒 3 を更に通って、続く触媒装置 4 へ達する。この触媒装置 4 において、先行する濃厚運転段階中に吸着され従って一時貯蔵されていたアンモニアが脱着されて、還元剤として作用し、それにより排気ガスに含まれる窒素酸化物が窒素に還元される。この反応の際同時にアンモニアが酸化される。この触媒装置 4 から出る排気ガス 5 は、従って窒素酸化物を除去されている。

【0011】図 2 は、機関の濃厚運転の段階即ち理論比以上の燃料比率を持つ運転を示している。この運転態様では、希薄運転に比較して少ない窒素酸化物比率が機関排気ガス中に生じる。濃厚運転段階中に窒素酸化物吸着触媒 2 は脱着運転で動作し、それにより先行する希薄運転段階中にこの触媒に一時貯蔵されていた窒素酸化物の少ない排気ガス流と共に次のアンモニア発生触媒装置 3 へ達する。この触媒装置 3 は、濃厚運転中に能動的にアンモニアを発生する装置として作用し、供給される排気ガスに含まれている成分から、特に窒素酸化物及び濃厚な排気ガス中に存在する水素を利用して、アンモニアを合成する。このアンモニア発生のため、この濃厚運転段階で機関 1 から放出される窒素酸化物のみならず、先行する希薄運転中に機関 1 の多量の窒素酸化物放出により窒素酸化物吸着触媒 2 に一時貯蔵されていた窒素酸化物も付加的に利用されるので、それに応じて多くのアンモニアが得られ、それから後に接続される触媒装置 4 において吸着により一時貯蔵され、従って次の希薄運転段階のために窒素酸化物還元用還元剤として利用可能である。

【0012】図示した 3 つの触媒装置 2, 3, 4 の 1 つ又は複数、又は 3 つの触媒装置 2, 3, 4 の上流、下流及び／又は中間に設けることができる付加的な排気ガス浄化素子へ、必要に応じて従来の方式の別の排気ガス浄化機能を与えることができるのは明らかである。更に窒素酸化物吸着触媒 2 の貯蔵能力とアンモニア吸着触媒 4 の貯蔵能力とを互いに合わせて、濃厚運転段階中に一時貯蔵される窒素酸化物を使用して触媒装置 3 中に発生されるほぼ全部のアンモニアを、アンモニア吸着触媒 4 により一時貯蔵することも明らかである。

【0013】上記の説明から明らかなように、機関 1 が交互に濃厚運転段階及び希薄運転段階で運転されると、それに付属する排気ガス浄化装置のため、高い希薄運転比率で連続的に少ない窒素酸化物放出で機関 1 を運転することができる。なぜならば、前もって窒素酸化物吸着触媒 2 に一時貯蔵された窒素酸化物が遊離され、この触媒 2 を使用して後に接続される触媒装置 3 において適量 40 のアンモニアが発生されるまで、機関の濃厚運転を維持しさえすればよいからである。このために必要な時間は、窒素酸化物吸着触媒 2 を使用することなく同じ量のアンモニアを発生するために必要な時間より著しく短い。なぜならば、窒素酸化物触媒 2 は、濃厚運転される機関 1 より速く特定量の窒素酸化物を利用可能にするか

らである。更に強調すべきことは、本発明による排気ガス浄化装置では、例えば排気系へのアンモニアの外部からの噴射により窒素還元剤の外部供給は必ずしも必要でなく、いずれにせよ付加的な補助手段とみなされることである。

【0014】従って有利な実施例の上記の説明からわかるように、本発明による排気ガス浄化装置は、例えば内\*

\* 燃機関又は暖房装置のような燃焼装置の燃料消費にとって最適な運転を僅かな窒素酸化物で可能にする。

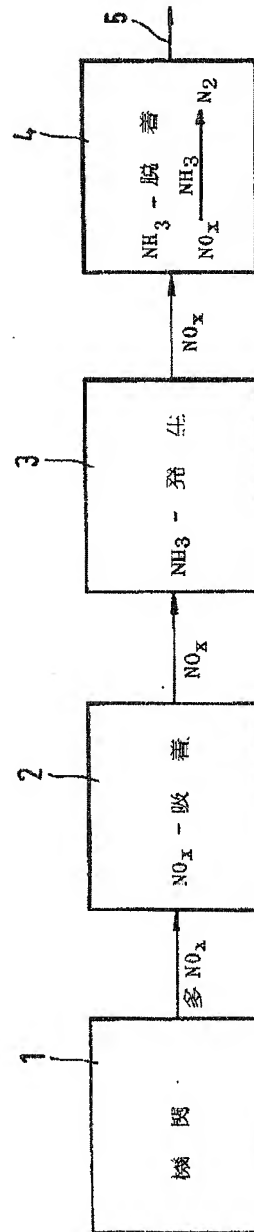
【図面の簡単な説明】

【図1】希薄運転段階にある付属の排気ガス浄化装置を持つ内燃機関の概略的なブロックダイヤグラムである。

【図2】濃厚運転段階にある図1の排気ガス浄化装置を持つ内燃機関の概略的なブロックダイヤグラムである。

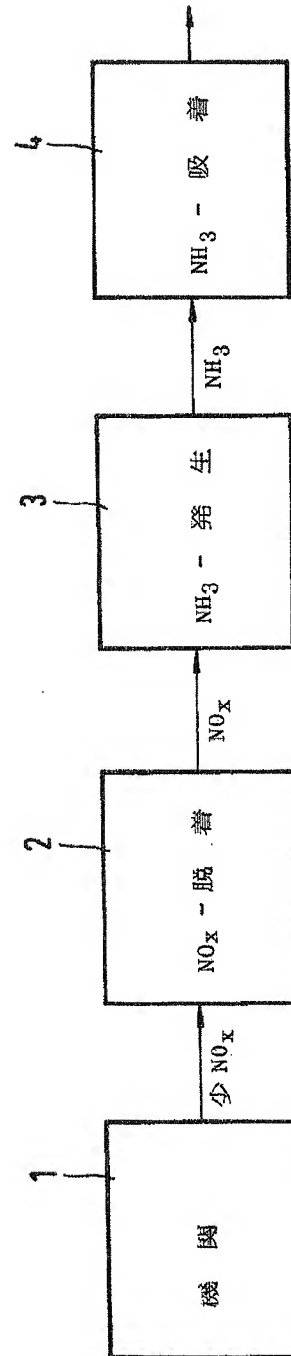
【図1】

FIG.1



【図2】

FIG. 2



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
F01N 3/24

識別記号

FI  
B01D 53/36

キーワード (参考)

101A

(6)

特開 2000-27634

(72)発明者 ベルント・クルツチュ  
ドイツ連邦共和国デンケンドルフ・アイヒ  
エンドルフシュトラッセ 8

(72)発明者 デイルク・フオイクトランデル  
ドイツ連邦共和国コルンターレーミュンヒ  
ンゲン・ヴァイリムドルフェル・シュトラ  
ッセ 7

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-153755

(43)Date of publication of application : 28.05.2002

(51)Int.Cl.

B01J 23/89  
B01D 53/94  
B01J 23/58  
F01N 3/08  
F01N 3/10  
// B01J 20/06

(21)Application number : 2000-353370

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB  
INC

(22)Date of filing : 20.11.2000

(72)Inventor : KAYAMA TOMOYUKI  
KIZAKI YOSHIMI

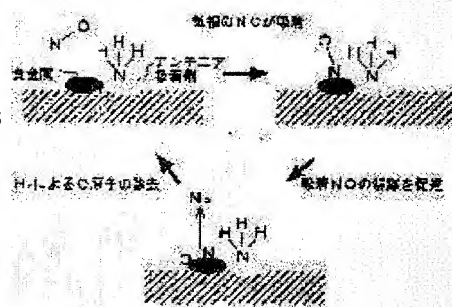
## (54) CATALYST FOR NITROGEN OXIDE TREATMENT AND METHOD FOR NITROGEN OXIDE TREATMENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent vain consumption of ammonia and decompose NOx by addition of a slight amount or without addition of ammonia at all.

SOLUTION: Without direct reaction of ammonia itself with NO, ammonia works like a catalyst to decompose NOx. NH3 molecule donates electron to NO adsorbed on a noble metal through the noble metal adjacent to the NH3 molecule. The electron goes to  $2\pi^*$  orbital of NO and since the  $2\pi^*$  orbital is antibonding orbital, N-O bond of NO is weakened.

Consequently, NO becomes easy to be decomposed to N atom and O atom and N atom easily becomes N2.





(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-153755  
(P2002-153755A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
B 0 1 J 23/89	Z A B	B 0 1 J 23/89	Z A B A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/94		23/58	A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 23/58		F 0 1 N 3/08	A 4 G 0 6 6
F 0 1 N 3/08			B 4 G 0 6 9
		3/10	A
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-353370(P2000-353370)

(22) 出願日 平成12年11月20日 (2000. 11. 20)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 香山 智之

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 木崎 好美

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

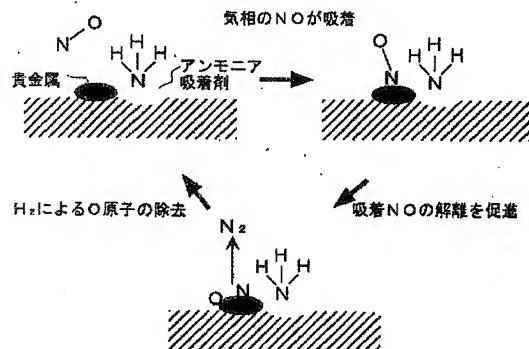
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物浄化用触媒及び窒素酸化物浄化方法

(57) 【要約】

【課題】 アンモニアの浪費を防止するとともに、少量のアンモニアの添加で、あるいは全くアンモニアを添加することなしにNO<sub>x</sub>を浄化する。

【解決手段】 アンモニア自身が直接的にNOに作用することなく、触媒的に作用してNO<sub>x</sub>を浄化する。NH<sub>3</sub>分子は、隣接する貴金属を介して貴金属に吸着されているNOに電子を供与する。すると電子はNOの2π\*軌道に入り込み、2π\*軌道は反結合性軌道であるためNOのN-O結合が弱められる。その結果、NOはN原子とO原子に解離し易くなり、N原子はN<sub>2</sub>となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンモニア吸着材と、貴金属とを多孔質担体に担持してなることを特徴とする窒素酸化物浄化用触媒。

【請求項2】 アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる $\text{NO}_x$ 吸蔵材をさらに担持してなることを特徴とする請求項1に記載の窒素酸化物浄化用触媒。

【請求項3】 前記アンモニア吸着材はFe, Ni, Co及びMgから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の窒素酸化物浄化用触媒。

【請求項4】 アンモニア自身が直接的に $\text{NO}$ に作用することなく触媒的に作用して窒素酸化物を浄化することを特徴とする窒素酸化物浄化方法。

【請求項5】 アンモニアをアンモニア吸着材に吸着させ、吸着したアンモニアが触媒的に作用することを特徴とする請求項4に記載の窒素酸化物浄化方法。

【請求項6】 窒素酸化物を水素及び炭化水素の少なくとも一方からなる還元ガスによって還元し、生成したアンモニア自身が直接的に $\text{NO}$ に作用することなく触媒的に作用して窒素酸化物を浄化することを特徴とする窒素酸化物浄化方法。

【請求項7】 アンモニアをアンモニア吸着材に吸着させ、吸着したアンモニアが触媒的に作用することを特徴とする請求項6に記載の窒素酸化物浄化方法。

【請求項8】 前記アンモニア吸着材はFe, Ni, Co及びMgから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項5及び請求項7のいずれかに記載の窒素酸化物浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アンモニアを利用して窒素酸化物（以下、 $\text{NO}_x$ という）を還元浄化する $\text{NO}_x$ 浄化用触媒と $\text{NO}_x$ 浄化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】発電所、各種化学工場あるいは自動車エンジンなどから排出される $\text{NO}_x$ は、光化学スモッグや酸性雨の発生原因とされており、その効果的な除去手段の開発が望まれている。これら $\text{NO}_x$ を含む排ガスは、多くの場合酸素を数容量%以上含むため、酸素存在下において $\text{NO}_x$ を効率よく浄化できる処理法を用いる必要がある。

【0003】このような処理法として、例えば排ガスをアンモニアと接触させるアンモニア脱硝法が知られている。このアンモニアを還元剤とするアンモニア脱硝法は、排ガスに酸素が1容量%以上共存していてもアンモニアが $\text{NO}_x$ と選択的に反応するため、 $\text{NO}_x$ 浄化率及び還元剤の使用効率の点から有利な方法とされている。

【0004】このアンモニア脱硝法に用いられるアンモ

ニア脱硝触媒としては、例えば「触媒講座7（基本工業触媒反応）」（講談社発行）の第248頁に記載されているような $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$ 触媒や、特開昭53-30995号公報に記載の触媒等が例示される。

【0005】ところがこのようなアンモニア脱硝触媒では、 $\text{SV}=10000/\text{h}$ 程度の小さい空間速度をもつガスの浄化においては広い温度範囲で高い活性が得られるが、これを超える空間速度の場合には十分な活性が得られない。そのため十分な活性を得ようとする必要な触媒量が多くなり、触媒装置が大型化するという欠点がある。

【0006】そこで特開平10-146528号公報には、アルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）担体に少なくともパラジウム（Pd）と亜鉛（Zn）を担持したアンモニア脱硝触媒が開示されている。このアンモニア脱硝触媒によれば、 $\text{SV}=10000/\text{h}$ を超えるような高い空間速度領域においても、 $300\sim 400^\circ\text{C}$ の低い温度で高い $\text{NO}_x$ 浄化活性が得られる。したがって触媒量が少なくとも十分な $\text{NO}_x$ 浄化活性が得られ、触媒装置を小型化できるので自動車の排ガス浄化用触媒などとして用いることができる。

【0007】しかしながらアンモニア脱硝触媒を用いる場合には、 $\text{NO}_x$ 量に見合う量以上のアンモニアの添加が必要となり、過剰のアンモニアはそのまま排出されてしまうという不具合がある。

【0008】脱硝機能を備えたアンモニア分解触媒としては、特開平5-146634号公報に記載の方法が既知である。この方法によれば、 $\text{NO}_x$ を接触還元すると同時に、還元剤として注入されたアンモニアが貴金属上で $\text{NO}$ 及び $\text{N}_2$ まで酸化され、生成した $\text{NO}$ と $\text{NH}_3$ の脱硝反応によってアンモニアが除去されるので、アンモニアの排出を抑制することができる。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら排出が抑制されるとはいえ、特開平5-146634号公報に記載の方法でも $\text{NO}_x$ の浄化に寄与しない過剰のアンモニアが必要となり、アンモニアの浪費となる。

【0010】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、アンモニアを触媒的に用いて $\text{NO}_x$ を浄化し、これによりアンモニアの浪費を防止するとともに、少量のアンモニアの添加で、あるいは全くアンモニアを添加することなしに $\text{NO}_x$ を浄化することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の $\text{NO}_x$ 浄化用触媒の特徴は、アンモニア吸着材と、貴金属とを多孔質担体に担持してなることにある。

【0012】この $\text{NO}_x$ 浄化用触媒は、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる $\text{NO}_x$ 吸蔵材をさらに担持することも好ましい。

【0013】また本発明の $\text{NO}_x$ 浄化方法の特徴は、アンモニア自身が直接的に $\text{NO}$ に作用することなく触媒的に作用して $\text{NO}_x$ を浄化することにある。

【0014】さらに本発明のもう一つの $\text{NO}_x$ 浄化方法の特徴は、 $\text{NO}_x$ を $\text{H}_2$ 及び $\text{HC}$ の少なくとも一方からなる還元ガスによって還元し、生成したアンモニア自身が直接的に $\text{NO}_x$ に作用することなく触媒的に作用して $\text{NO}_x$ を浄化することにある。

【0015】アンモニアはアンモニア吸着材に吸着させ、それが触媒的に作用することが望ましい。

【0016】また上記アンモニア吸着材は、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 及び $\text{Mg}$ から選ばれる少なくとも一種であることが望ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の発明者らは、アンモニアと $\text{NO}_x$ との反応機構を鋭意研究した結果、アンモニア自身が直接的に $\text{NO}_x$ に作用することなく触媒的に作用して $\text{NO}_x$ を浄化する反応を生じさせることに成功し、本発明を完成した。

【0018】本発明の $\text{NO}_x$ 浄化用触媒では、アンモニア吸着材と貴金属と、を多孔質担体に担持している。以下、 $\text{NO}_x$ として $\text{NO}$ を例にとり、反応機構を図1及び図2を参照しながら説明する。

【0019】 $\text{NH}_3$ が排ガス中に存在すると、その $\text{NH}_3$ はアンモニア吸着材に吸着される。一方、排ガス中の $\text{NO}$ は貴金属に吸着される。 $\text{NH}_3$ 分子は孤立電子対をもち電子供与体となり得る。よく知られている例は、プロトンへの電子供与に見られるように電子受容体に対して電子を直接供与する場合であるが、 $\text{Pt}$ などの貴金属を介して電子を供与することも可能である。

【0020】したがって図2に示すように、吸着された $\text{NH}_3$ 分子は、隣接する貴金属を介して貴金属に吸着されている $\text{NO}$ に電子を供与する。すると電子は $\text{NO}$ の $2\pi^*$ 軌道に入り込み、 $2\pi^*$ 軌道は反結合性軌道であるため $\text{NO}$ の $\text{N}-\text{O}$ 結合が弱められる。その結果、 $\text{NO}$ は $\text{N}$ 原子と $\text{O}$ 原子に解離し易くなり、 $\text{N}$ 原子は $\text{N}_2$ となって排出され、 $\text{O}$ 原子は排ガス中の $\text{HC}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ などの還元成分の酸化に消費される。

【0021】一方、アンモニア吸着材に吸着している $\text{NH}_3$ は、上記のように $\text{NO}$ の解離活性を高めるとともに、 $\text{NO}$ から生成した $\text{O}$ 原子と反応する $\text{H}$ 原子を生成する。これによって $\text{NH}_3$ も分解するので、 $\text{NO}$ の解離活性が高まるほど $\text{NH}_3$ の除去効率も向上する。

【0022】すなわち本発明の $\text{NO}_x$ 浄化用触媒及び $\text{NO}_x$ 浄化方法では、 $\text{NH}_3$ 自体は変化せず触媒的に作用することで $\text{NO}_x$ を浄化することができる。したがって少量の $\text{NH}_3$ を存在させるだけでよく、 $\text{NH}_3$ を浪費することがない。また $\text{NH}_3$ は排ガス中に予め添加してもよいし、反応によって生成した $\text{NH}_3$ を用いることもできる。

【0023】このような $\text{NH}_3$ の触媒的な作用は、 $\text{Pt}$ などの貴金属が存在すれば起こり得るものであるが、還元反応の反応場となる貴金属の近傍において $\text{NH}_3$ が常にトラップされた状態にしておくことが好ましい。

【0024】そこで、本発明の $\text{NO}_x$ 浄化方法には、アンモニア吸着材と、貴金属とを多孔質担体に担持してなる $\text{NO}_x$ 浄化用触媒を用いることが望ましい。多孔質担体としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、シリカーアルミナ、ゼオライトなどが例示される。

【0025】アンモニア吸着材としては、 $\text{NH}_3$ を吸着可能であれば用いることができるが、アンモニア錯体を形成しやすい $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 及び $\text{Mg}$ から選ばれる少なくとも一種の金属が望ましい。これらの金属の酸化物又は複合酸化物又は塩、あるいはアルミネートなどこれらの金属と担体との複合酸化物などがアンモニア吸着材として最適である。このアンモニア吸着材の多孔質担体への担持量は、担体1リットルに対して0.1～4.0g程度が好ましい。この範囲より少ないとアンモニア吸着能がほとんど得られず、これより多く担持すると貴金属の活性が低下するようになる。

【0026】貴金属としては、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Ir}$ などから選ばれる少なくとも一種が例示され、多孔質担体1リットルに対して0.1～10g担持するのが好ましい。この範囲より少ないと $\text{NO}_x$ 浄化が困難となり、これより多く担持しても効果が飽和するとともにコストが増大する。

【0027】この $\text{NO}_x$ 浄化用触媒の形状としては、ペレット状あるいはハニカム状など特に制限されず、従来の排ガス浄化用触媒と同様とすることができる。

【0028】本発明の $\text{NO}_x$ 浄化方法では、触媒的に作用するから少量でよいといっても、 $\text{NH}_3$ を供給しなければならぬ。しかし自動車エンジンからの排ガスに適用する場合に、自動車に $\text{NH}_3$ ガスを搭載することは好ましくない。そこで、 $\text{H}_2$ あるいは $\text{HC}$ などの還元ガスによって $\text{NO}_x$ を還元する際に生成する $\text{NH}_3$ を用いることが望ましい。

【0029】すなわち本発明のもう一つの $\text{NO}_x$ 浄化方法では、 $\text{NO}_x$ を $\text{H}_2$ 及び $\text{HC}$ の少なくとも一方からなる還元ガスによって還元し、生成した $\text{NH}_3$ 自身が直接的に $\text{NO}_x$ に作用することなく触媒的に作用して $\text{NO}_x$ を浄化している。したがって $\text{NH}_3$ を供給する必要がなく、 $\text{NH}_3$ を貯蔵し供給するボンベなどを搭載するのが不要となるので、自動車の排ガス中の $\text{NO}_x$ 浄化に好適である。

【0030】この $\text{NO}_x$ 浄化方法を実施する触媒としては、上記した本発明の $\text{NO}_x$ 浄化用触媒にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる $\text{NO}_x$ 吸蔵材をさらに担持したものが望ましい。換言すれば、この触媒は $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒にさらにアンモニア吸着材を担持したものとすることができる。

【0031】 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒はリーン雰囲気では $\text{NO}_x$ が $\text{NO}_x$ 吸蔵材に吸蔵され、リッチスパイクにより吸蔵されている $\text{NO}_x$ が還元浄化される。そしてリッチスパイクに例えば $\text{H}_2$ が含まれていると、 $\text{NO}_x$ と $\text{H}_2$ との反応により $\text{NH}_3$ が生成し、これが $\text{NO}_x$ と直接反応して $\text{NO}_x$ を還元する。そこでさらにアンモニア吸着材を担持していれば、

生成した $\text{NH}_3$ が上記したように触媒的に作用し、 $\text{NO}_x$ の還元効率がさらに増大する。

【0032】 $\text{NO}_x$ 吸蔵材としては、K、Na、Li、Csなどのアルカリ金属、Ba、Ca、Mg、Srなどのアルカリ金属、La、Nd、Sc、Yなどの希土類元素から選択される少なくとも一種を用いることができる。この $\text{NO}_x$ 吸蔵材の担持量は、多孔質担体1リットルに対して0.05～2モル程度が望ましい。この範囲より少ないと $\text{NO}_x$ の還元が困難となり、 $\text{NH}_3$ の生成も困難となる。また $\text{NO}_x$ 吸蔵材をこの範囲より多く担持すると貴金属が $\text{NO}_x$ 吸蔵材で覆われて

10 活性が低下してしまう。  
【0033】なお、 $\text{NO}_x$ を還元して $\text{NH}_3$ を生成する場合には、還元剤として $\text{H}_2$ が特に好ましい。したがって排ガス中に $\text{H}_2$ を添加することが望ましいが、水素ポンペを搭載することも好ましくない。そこで水性ガスシフト反応によって排ガス中のCOと $\text{H}_2\text{O}$ を $\text{H}_2$ と $\text{CO}_2$ に改質するCOシフト触媒を用いることが好ましい。このCOシフト触媒としては、セリアあるいはセリアージルコニア固溶体などの酸素吸蔵能を有する担体に貴金属を担持したものが好適である。

【0034】また $\text{NH}_3$ を生成させる他の方法として、エンジンの各気筒毎に設けられた触媒に還元剤をパルス的に噴射することにより、排ガス中の $\text{NO}_x$ との反応により $\text{NH}_3$ を生成させる方法を用いることもできる。

【0035】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0036】（比較例1） $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末 120gにPtを1.0gとBaを0.2モル担持した $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒を比較例1の触媒とした。

【0037】（実施例1）比較例1の触媒に、硝酸鉄を用いてFeをさらに0.2g担持して実施例1の触媒とした。

【0038】（実施例2）比較例1の触媒に、硝酸コバルトを用いてCoをさらに0.2g担持して実施例2の触媒とした。

【0039】（実施例3）比較例1の触媒に、硝酸ニッケルを用いてNiをさらに0.2g担持して実施例3の触媒とした。

【0040】（実施例4）比較例1の触媒に、硝酸マグネシウムを用いてMgをさらに0.2g担持して実施例4の触媒とした。

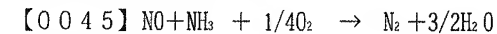
【0041】＜試験・評価＞

（評価1）各触媒を評価装置にそれぞれ配置し、一酸化窒素を含む酸素過剰雰囲気モデルガスを入りガス温度400℃で流通させて、 $\text{NO}_x$ を吸蔵させた。次にモデルガスを水素ガスに切り替えて入りガス温度400℃で流通させ、経過時間とともに生成した $\text{N}_2$ の量を、触媒評価装置を用いてそれぞれ測定した。 $\text{N}_2$ 生成量の比較結果を図3に示す。

【0042】 $\text{N}_2$ 生成量は0.01秒毎に測定しているが、モデルガスを水素ガスに切り替えた瞬間と、切り替えから0.10～0.20秒後とに、それぞれ $\text{N}_2$ 生成のピークが観測された。この二つのピークのうちでは、0.10～0.20秒後の第2のピークがメインピークであった。また第1のピークと同時に、 $\text{NH}_3$ の生成が見られた。

【0043】（評価2）また各触媒を評価装置にそれぞれ配置し、窒素元素の同位元素である $^{15}\text{N}$ から形成された一酸化窒素（ $^{15}\text{NO}$ ）を含む酸素過剰雰囲気モデルガスを入りガス温度400℃で流通させて、 $^{15}\text{NO}_x$ を吸蔵させた。次にモデルガスを $\text{NH}_3$ ガスに切り替えて入りガス温度400℃で流通させた。この $^{14}\text{NH}_3$ は、質量数14の $^{14}\text{N}$ 元素のみから形成されている。

【0044】アンモニア脱硝反応は次式で示される。したがって、脱硝反応によって $^{15}\text{NO}_x$ が $^{14}\text{NH}_3$ で還元されるのなら、生成する $\text{N}_2$ は $^{15}\text{N}$ と $^{14}\text{N}$ とが結合した $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ ばかりでなければならない。



そこで経過時間とともに生成した $^{15}\text{N}_2$ の量と、 $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ の量を、触媒評価装置を用いてそれぞれ測定した。生成量の比較結果を図4及び図5に示す。

【0046】図4及び図5からわかるように、生成した $\text{N}_2$ には $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ ばかりでなく $^{15}\text{N}_2$ が多く含まれている。また、評価1と同様に0.01秒毎に生成量の観測を行ったところ、 $^{15}\text{N}_2$ は0.20秒後でも所定量生成して評価1と類似したパターンを示しているのに対し、 $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ は初期に生成した後は急激に減衰して0.40秒後にはほとんどゼロになっていた。

【0047】 $^{15}\text{N}_2$ は $^{15}\text{NO}_x$ 、どうしの反応によって生成したものであり、それが上記のように0.04秒後でも所定量生成している。また $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ は $^{15}\text{NO}_x$ と $^{14}\text{NH}_3$ との反応によって生成したものであり、初期に集中して生成している。

【0048】つまり、初期には $^{14}\text{NH}_3$ が $^{15}\text{NO}_x$ と反応するが、 $^{14}\text{NH}_3$ がFeなどのアンモニア吸着材に吸着した後、 $^{14}\text{NH}_3$ は $^{15}\text{NO}_x$ とほとんど反応せず、 $^{15}\text{NO}_x$ から供給された $^{15}\text{N}$ のみからなる $^{15}\text{N}_2$ が多く生成していることから、吸着した $^{14}\text{NH}_3$ が触媒的に作用する反応が主流となっていることが認められる。したがって、評価1の二つのピークのうちメインピークであった第2のピークは、第1のピークと同時に生成する $\text{NH}_3$ の触媒作用の効果によるものである。

【0049】さらに実施例どうしを比較すると、Ni、Coなどを担持した方が $^{15}\text{N}_2$ の生成量が多いことから、アンモニア吸着材を担持することが望ましいことがわかる。

【0050】（比較例2） $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末 120gにPtを1.0gとKを0.2モル担持した $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒を比較例2の触媒とした。

【0051】（実施例5）比較例2の触媒に、硝酸鉄を用いてFeをさらに0.2g担持して実施例5の触媒とし

た。

【0052】（実施例6）比較例2の触媒に、硝酸コバルトを用いてCoをさらに0.2g担持して実施例6の触媒とした。

【0053】（実施例7）比較例3の触媒に、硝酸ニッケルを用いてNiをさらに0.2g担持して実施例7の触媒とした。

【0054】（実施例8）比較例2の触媒に、硝酸マグネシウムを用いてMgをさらに0.2g担持して実施例8の触媒とした。

【0055】＜試験・評価＞評価1と同様にして $N_2$ 生成量を測定し、その比較結果を図6に示す。

【0056】図6より、 $NO_x$ 吸蔵材としてKを担持した場合には、実施例5～8のようにアンモニア吸着材を担持した方が $N_2$ の生成量が多いことが明らかである。

【0057】（実施例9）比較例1の触媒に、硝酸コバルトを用いてCoをさらに1.0g担持して実施例9の触媒とした。

【0058】（実施例10）比較例1の触媒に、硝酸コバルトを用いてCoをさらに2.0g担持して実施例10の触媒とした。

【0059】＜試験・評価＞評価1と同様にして $N_2$ 生成量を測定し、比較例1及び実施例2の触媒の結果とともにその比較結果を図7に示す。

【0060】図7からわかるように、Coの担持量が多く\*

\*なるほど $N_2$ の生成量が増加している。これは、アンモニア吸着材が多いほど吸着するアンモニアが多くなり、その結果、吸着した $NH_3$ による触媒作用が大きくなったものと考えられる。

【0061】

【発明の効果】すなわち本発明の $NO_x$ 浄化用触媒及び $NO_x$ 浄化方法によれば、 $NH_3$ 自身が触媒的に作用して $NO_x$ を浄化するので、 $NH_3$ の使用量は僅かであり、触媒上で生成した $NH_3$ を利用することもできる。したがって $NH_3$ の浪費や排出を大幅に抑制することができ、かつ $NH_3$ ポンプなどを搭載する必要がないので、自動車排ガスなどの $NO_x$ を浄化するのに最適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の作用を示す説明図である。

【図2】 $NH_3$ の電子供与を示す説明図である。

【図3】実施例及び比較例の触媒による $N_2$ の生成量比を示すグラフである。

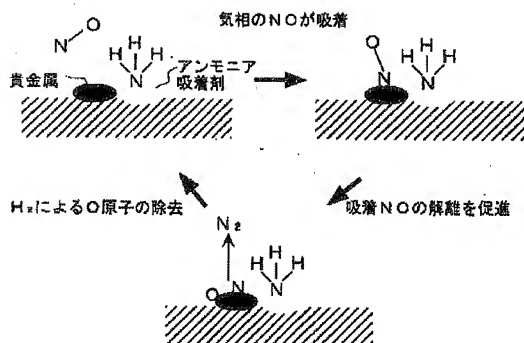
【図4】実施例及び比較例の触媒による $^{15}N_2$ の生成量比を示すグラフである。

【図5】実施例及び比較例の触媒による $^{15}N^{14}N$ の生成量比を示すグラフである。

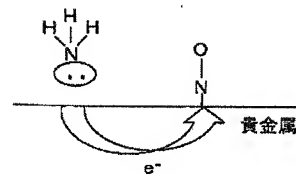
【図6】実施例及び比較例の触媒による $N_2$ の生成量比を示すグラフである。

【図7】実施例及び比較例の触媒による $N_2$ の生成量比を示すグラフである。

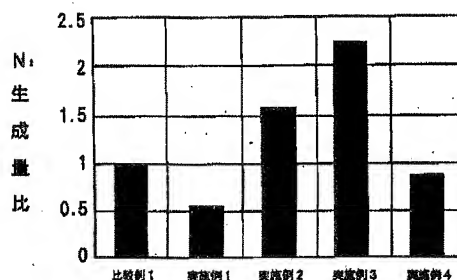
【図1】



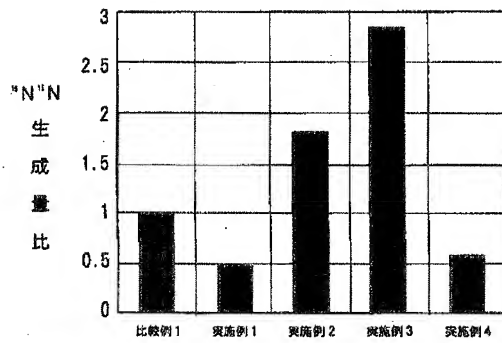
【図2】



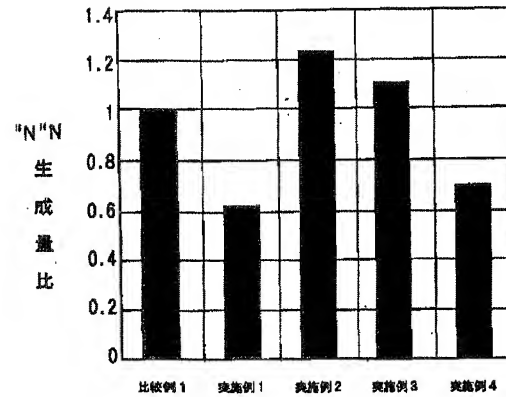
【図3】



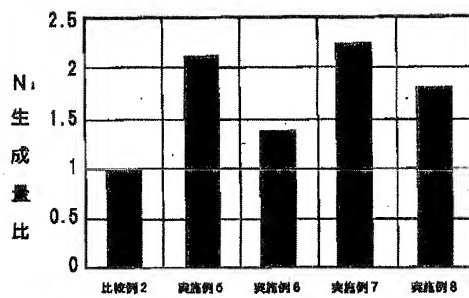
【図4】



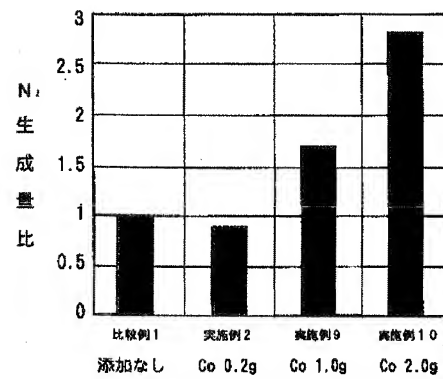
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
 F01N 3/10  
 // B01J 20/06

識別記号

F I  
 B01J 20/06  
 B01D 53/36

テマコード\* (参考)

C  
 102B

Fターム(参考) 3G091 AA02 AB01 AB06 AB08 AB09  
BA00 BA14 BA39 CA17 CA18  
CA19 CB02 DA01 DA02 DA04  
DB10 FB10 FB11 FB12 GA01  
GA06 GA20 GB01X GB01Y  
GB02Y GB03Y GB04Y GB05W  
GB06W GB07W GB09X GB10X  
GB10Y GB16X HA11 HA18  
4D048 AA06 BA01X BA01Y BA03X  
BA14Y BA30X BA36X BA36Y  
BA37X BA37Y BA38X BA38Y  
BA41X CD01 EA04  
4G066 AA02B AA12B AA13B AA16B  
AA20C AA27B CA28 CA29  
DA02 FA12 FA22  
4G069 AA01 AA03 BA01B BC01A  
BC08A BC10A BC10B BC38A  
BC66A BC66B BC67A BC67B  
BC68A BC68B BC69A BC75B  
CA02 CA03 CA13

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-068623

(43)Date of publication of application : 04.03.2004

(51)Int.Cl.

F01N 3/08  
 F01N 3/02  
 F01N 3/18  
 F01N 3/20  
 F01N 3/24  
 F01N 3/28  
 F02D 41/04

(21)Application number : 2002-225219

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 01.08.2002

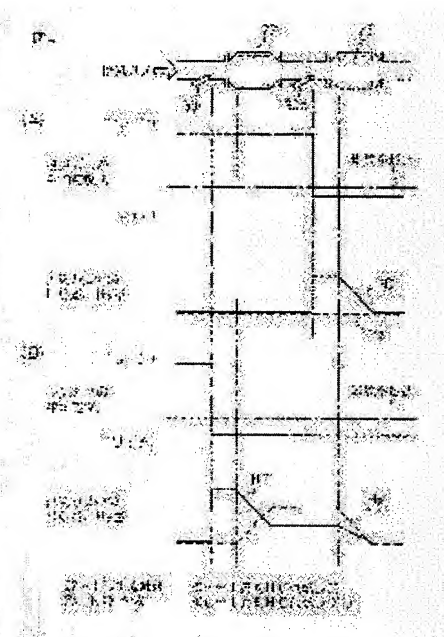
(72)Inventor : OHASHI NOBUMOTO

**(54) EXHAUST EMISSION CONTROL DEVICE AND EXHAUST GAS PURIFICATION METHOD OF INTERNAL COMBUSTION ENGINE**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To rapidly reduce the amount of sulfur accumulated in an NOx catalyst with simple constitution.

**SOLUTION:** In an exhaust passage of an internal combustion engine where combustion is kept under a lean air fuel ratio, a hydrogen generating catalyst 22 for generating hydrogen out of hydrocarbon in the exhaust gas flowed when the air fuel ratio of the exhaust gas flowed is rich, and the NOx catalyst 23 is arranged in the exhaust passage at the downstream of the hydrogen generating catalyst 22. When the amount of the accumulated NOx in the NOx catalyst 23 is reduced, hydrocarbon is fed from an HC feeding nozzle 30d at the downstream side to change the air fuel ratio of the exhaust gas flowed into the NOx catalyst 23 for a rich one. When the amount of the accumulated Sox in the NOx catalyst 23 is reduced, hydrocarbon is fed from the HC feeding nozzle 30u at the upstream side to change the air fuel ratio of the exhaust gas flowed into the hydrogen generating catalyst 22 for the rich one. This makes hydrogen H<sub>2</sub> be contained in the exhaust gas flowed into the NOx catalyst 23.





(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-68623

(P2004-68623A)

(43) 公開日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F1

テーマコード(参考)

FO1N 3/08

FO1N 3/08

B

3G090

FO1N 3/02

FO1N 3/02

3O1E

3G091

FO1N 3/18

FO1N 3/18

E

3G301

FO1N 3/20

FO1N 3/20

E

FO1N 3/24

FO1N 3/24

E

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-225219(P2002-225219)

(22) 出願日

平成14年8月1日(2002.8.1)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74) 代理人 100092624

弁理士 鶴田 準一

(74) 代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72) 発明者 大橋 伸基

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動

車株式会社内

Fターム(参考) 3G090 AA01 AA03 EA01 EA02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関の排気浄化装置及び排気浄化方法

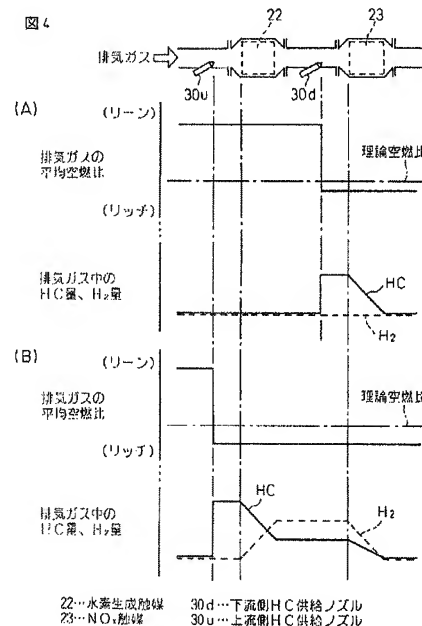
(57) 【要約】

【課題】簡単な構成でもって、NO<sub>x</sub> 触媒内に蓄えられているイオウの量を速やかに減少させる。

【解決手段】リーン空燃比のもとで燃焼が継続される内燃機関の排気通路内に、流入する排気ガスの空燃比がリッチのときに流入する排気ガス中の炭化水素から水素を生成する水素生成触媒22を配置し、水素生成触媒22下流の排気通路内にNO<sub>x</sub> 触媒23を配置する。NO<sub>x</sub> 触媒23内の蓄積NO<sub>x</sub> 量を減少させるべきときには、NO<sub>x</sub> 触媒23内に流入する排気ガスの空燃比がリッチに切り替えられるように、下流側HC供給ノズル30dから炭化水素を供給する。NO<sub>x</sub> 触媒23内の蓄積SO<sub>x</sub> 量を減少させるべきときには、水素生成触媒22内に流入する排気ガスの空燃比がリッチに切り替えられるように、上流側HC供給ノズル30uから炭化水素を供給し、それにより、NO<sub>x</sub> 触媒23内に流入する排気ガス中に水素H<sub>2</sub>が含まれるようにする。

【選択図】 図4

図4



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

燃焼室内で燃焼せしめられる混合気の空燃比がリーンに維持される内燃機関の排気通路内に、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに流入する排気ガス中の $\text{NO}_x$ を蓄え、流入する排気ガスの空燃比が低下したときに排気ガス中に還元剤が含まれていると蓄えている $\text{NO}_x$ を還元して蓄えている $\text{NO}_x$ の量が減少する $\text{NO}_x$ 触媒を配置し、流入する排気ガスの空燃比がリッチのときに流入する排気ガス中の炭化水素から水素を生成する水素生成触媒を $\text{NO}_x$ 触媒上流の排気通路内に配置し、 $\text{NO}_x$ 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるべきときには、水素生成触媒内に流入する排気ガスの空燃比が一時的にリッチに切り替えられるように、水素生成触媒上流の排気通路内に炭化水素を供給するようにした内燃機関の排気浄化装置。

10

## 【請求項 2】

水素生成触媒上流の排気通路内に炭化水素供給ノズルを配置し、該炭化水素供給ノズルから水素生成触媒上流の排気通路内に炭化水素を供給するようにした請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

## 【請求項 3】

水素生成触媒と $\text{NO}_x$ 触媒間の排気通路内に炭化水素供給ノズルを配置し、 $\text{NO}_x$ 触媒内に蓄えられている $\text{NO}_x$ を還元しかつ $\text{NO}_x$ 触媒内に蓄えられている $\text{NO}_x$ の量を減少させるべきときには、 $\text{NO}_x$ 触媒内に流入する排気ガスの空燃比が一時的にリッチに切り替えられるように、該の炭化水素供給ノズルから水素生成触媒と $\text{NO}_x$ 触媒間の排気通路内に炭化水素を供給するようにした請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

20

## 【請求項 4】

前記 $\text{NO}_x$ 触媒が、流入する排気ガス中の微粒子を捕集するためのパティキュレートフィルタ上に担持されている請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

## 【請求項 5】

燃焼室内で燃焼せしめられる混合気の空燃比がリーンに維持される内燃機関の排気通路内に、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに流入する排気ガス中の $\text{NO}_x$ を蓄え、流入する排気ガスの空燃比が低下したときに排気ガス中に還元剤が含まれていると蓄えている $\text{NO}_x$ を還元して蓄えている $\text{NO}_x$ の量が減少する $\text{NO}_x$ 触媒が配置されており、流入する炭化水素から水素を生成する水素生成触媒を用意し、 $\text{NO}_x$ 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるべきときには、排気ガス中に炭化水素を供給すると共に、該炭化水素を含む排気ガスを水素生成触媒に接触させた後に $\text{NO}_x$ 触媒内に流入せしめ、 $\text{NO}_x$ 触媒内に蓄えられている $\text{NO}_x$ を還元しかつ $\text{NO}_x$ 触媒内に蓄えられている $\text{NO}_x$ の量を減少させるべきときには、排気ガス中に炭化水素を供給すると共に、該炭化水素を含む排気ガスを水素生成触媒に接触させることなく $\text{NO}_x$ 触媒内に流入せしめる、各段階を備えた内燃機関の排気浄化方法。

30

## 【請求項 6】

燃焼室内で燃焼せしめられる混合気の空燃比がリーンに維持される内燃機関の排気通路内に、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに流入する排気ガス中の $\text{NO}_x$ を蓄え、流入する排気ガスの空燃比が低下したときに排気ガス中に還元剤が含まれていると蓄えている $\text{NO}_x$ を還元して蓄えている $\text{NO}_x$ の量が減少する $\text{NO}_x$ 触媒を配置し、流入する排気ガスの空燃比がリッチのときに流入する排気ガス中の炭化水素から水素を生成する水素生成触媒を $\text{NO}_x$ 触媒上流の排気通路内に配置し、水素生成触媒内に流入する排気ガスの空燃比がリッチになるように水素生成触媒上流の排気通路内に炭化水素を供給するための上流側炭化水素供給ノズルと、 $\text{NO}_x$ 触媒内に流入する排気ガスの空燃比がリッチになるように水素生成触媒と $\text{NO}_x$ 触媒間の排気通路内に炭化水素を供給するための下流側炭化水素供給ノズルとを具備し、 $\text{NO}_x$ 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために上流側炭化水素供給ノズル又は下流側炭化水素供給ノズルから炭化水素を供給すると共に、 $\text{NO}_x$ 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために炭化水素を供給する炭化水素供給ノズルをこれら上流側炭化水素供給ノズルと下流側炭化水素供給ノズルとの間で

40

50

選択的に切り替えるようにした内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 7】

NO<sub>x</sub> 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために炭化水素を供給する炭化水素供給ノズルを NO<sub>x</sub> 触媒の温度に応じて選択的に切り替えるようにした請求項 6 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 8】

NO<sub>x</sub> 触媒の温度が、NO<sub>x</sub> 触媒から単位時間あたりに排出される硫化水素の量が許容最大量になる上限温度よりも低いときには NO<sub>x</sub> 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために上流側炭化水素供給ノズルから炭化水素を供給し、NO<sub>x</sub> 触媒の温度が前記上限温度よりも高いときには NO<sub>x</sub> 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために下流側炭化水素供給ノズルから炭化水素を供給するようにした請求項 7 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は内燃機関の排気浄化装置及び排気浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

燃焼室内で燃焼せしめられる混合気の空燃比がリーンに維持される内燃機関の排気通路内に、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに流入する排気ガス中の NO<sub>x</sub> を蓄え、流入する排気ガスの空燃比が低下したときに排気ガス中に還元剤が含まれていると蓄えている NO<sub>x</sub> を還元して蓄えている NO<sub>x</sub> の量が減少する NO<sub>x</sub> 触媒を配置し、NO<sub>x</sub> 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために、NO<sub>x</sub> 触媒に水素 H<sub>2</sub> を供給するようにした内燃機関が公知である（特許第 2780596 号公報参照）。イオウは NO<sub>x</sub> 触媒内に硫酸塩の形で蓄えられるところ、NO<sub>x</sub> 触媒内に水素 H<sub>2</sub> を供給すれば炭化水素 HC や一酸化炭素 CO を供給するよりも容易に硫酸塩が分解する。そこでこの内燃機関では、NO<sub>x</sub> 触媒に水素 H<sub>2</sub> を供給するようにし、NO<sub>x</sub> 触媒内に蓄えられているイオウの量が速やかに減少されるようにしている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述の内燃機関では例えば水の電気分解を行う水素生成装置を必須とし、従って構成が複雑になるばかりかコストも増大する。

【0004】

そこで本発明の目的は、簡単な構成でもって、NO<sub>x</sub> 触媒内に蓄えられているイオウの量を速やかに減少させることができる内燃機関の排気浄化装置及び排気浄化方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために 1 番目の発明によれば、燃焼室内で燃焼せしめられる混合気の空燃比がリーンに維持される内燃機関の排気通路内に、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに流入する排気ガス中の NO<sub>x</sub> を蓄え、流入する排気ガスの空燃比が低下したときに排気ガス中に還元剤が含まれていると蓄えている NO<sub>x</sub> を還元して蓄えている NO<sub>x</sub> の量が減少する NO<sub>x</sub> 触媒を配置し、流入する排気ガスの空燃比がリッチのときに流入する排気ガス中の炭化水素から水素を生成する水素生成触媒を NO<sub>x</sub> 触媒上流の排気通路内に配置し、NO<sub>x</sub> 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるべきときには、水素生成触媒内に流入する排気ガスの空燃比が一時的にリッチに切り替えられるように、水素生成触媒上流の排気通路内に炭化水素を供給するようにしている。

【0006】

また、2 番目の発明によれば 1 番目の発明において、水素生成触媒上流の排気通路内に炭化水素供給ノズルを配置し、該炭化水素供給ノズルから水素生成触媒上流の排気通路内に

炭化水素を供給するようにしている。

【0007】

また、3番目の発明によれば1番目の発明において、水素生成触媒と $\text{NO}_x$ 触媒間の排気通路内に炭化水素供給ノズルを配置し、 $\text{NO}_x$ 触媒内に蓄えられている $\text{NO}_x$ を還元しかつ $\text{NO}_x$ 触媒内に蓄えられている $\text{NO}_x$ の量を減少させるべきときには、 $\text{NO}_x$ 触媒内に流入する排気ガスの空燃比が一時的にリッチに切り替えられるように、該炭化水素供給ノズルから水素生成触媒と $\text{NO}_x$ 触媒間の排気通路内に炭化水素を供給するようにしている。

【0008】

また、4番目の発明によれば1番目の発明において、前記 $\text{NO}_x$ 触媒が、流入する排気ガス中の微粒子を捕集するためのパティキュレートフィルタ上に担持されている。 10

【0009】

また、前記課題を解決するために5番目の発明によれば、燃焼室内で燃焼せしめられる混合気の空燃比がリーンに維持される内燃機関の排気通路内に、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに流入する排気ガス中の $\text{NO}_x$ を蓄え、流入する排気ガスの空燃比が低下したときに排気ガス中に還元剤が含まれていると蓄えている $\text{NO}_x$ を還元して蓄えている $\text{NO}_x$ の量が減少する $\text{NO}_x$ 触媒が配置されており、流入する炭化水素から水素を生成する水素生成触媒を用意し、 $\text{NO}_x$ 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるべきときには、排気ガス中に炭化水素を供給すると共に、該炭化水素を含む排気ガスを水素生成触媒に接触させた後に $\text{NO}_x$ 触媒内に流入せしめ、 $\text{NO}_x$ 触媒内に蓄えられている $\text{NO}_x$ を還元しかつ $\text{NO}_x$ 触媒内に蓄えられている $\text{NO}_x$ の量を減少させるべきときには、排気ガス中に炭化水素を供給すると共に、該炭化水素を含む排気ガスを水素生成触媒に接触させることなく $\text{NO}_x$ 触媒内に流入せしめる、各段階を備えている。 20

【0010】

また、前記課題を解決するために6番目の発明によれば、燃焼室内で燃焼せしめられる混合気の空燃比がリーンに維持される内燃機関の排気通路内に、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに流入する排気ガス中の $\text{NO}_x$ を蓄え、流入する排気ガスの空燃比が低下したときに排気ガス中に還元剤が含まれていると蓄えている $\text{NO}_x$ を還元して蓄えている $\text{NO}_x$ の量が減少する $\text{NO}_x$ 触媒を配置し、流入する排気ガスの空燃比がリッチのときに流入する排気ガス中の炭化水素から水素を生成する水素生成触媒を $\text{NO}_x$ 触媒上流の排気通路内に配置し、水素生成触媒内に流入する排気ガスの空燃比がリッチになるように水素生成触媒上流の排気通路内に炭化水素を供給するための上流側炭化水素供給ノズルと、 $\text{NO}_x$ 触媒内に流入する排気ガスの空燃比がリッチになるように水素生成触媒と $\text{NO}_x$ 触媒間の排気通路内に炭化水素を供給するための下流側炭化水素供給ノズルとを具備し、 $\text{NO}_x$ 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために上流側炭化水素供給ノズル又は下流側炭化水素供給ノズルから炭化水素を供給すると共に、 $\text{NO}_x$ 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために炭化水素を供給する炭化水素供給ノズルをこれら上流側炭化水素供給ノズルと下流側炭化水素供給ノズルとの間で選択的に切り替えるようにしている。 30

【0011】

また、7番目の発明によれば6番目の発明において、 $\text{NO}_x$ 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために炭化水素を供給する炭化水素供給ノズルを $\text{NO}_x$ 触媒の温度に応じて選択的に切り替えるようにしている。 40

【0012】

また、8番目の発明によれば7番目の発明において、 $\text{NO}_x$ 触媒の温度が、 $\text{NO}_x$ 触媒から単位時間当たりに排出される硫化水素の量が許容最大量になる上限温度よりも低いときには $\text{NO}_x$ 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために上流側炭化水素供給ノズルから炭化水素を供給し、 $\text{NO}_x$ 触媒の温度が前記上限温度よりも高いときには $\text{NO}_x$ 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために下流側炭化水素供給ノズルから炭化水素を供給するようにしている。 50

## 【0013】

なお、本明細書では排気通路の或る位置よりも上流の排気通路、燃焼室、及び吸気通路内に供給された空気と、水素 $H_2$ 、炭化水素 $HC$ 及び一酸化炭素 $CO$ のような還元剤との比をその位置における排気ガスの空燃比と称している。

## 【0014】

## 【発明の実施の形態】

図1は本発明を圧縮着火式内燃機関に適用した場合を示している。なお、本発明は火花点火式内燃機関にも適用することもできる。

## 【0015】

図1を参照すると、1は機関本体、2はシリンダブロック、3はシリンダヘッド、4はピストン、5は燃焼室、6は電気制御式燃料噴射弁、7は吸気弁、8は吸気ポート、9は排気弁、10は排気ポートを夫々示す。吸気ポート8は対応する吸気枝管11を介してサージタンク12に連結され、サージタンク12は吸気ダクト13を介して排気ターボチャージャ14のコンプレッサ15に連結される。吸気ダクト13内にはステップモータ16により駆動されるスロットル弁17が配置され、更に吸気ダクト13周りには吸気ダクト13内を流れる吸入空気を冷却するための冷却装置18が配置される。

## 【0016】

一方、排気ポート10は排気マニホルド19及び排気管20を介して排気ターボチャージャ14の排気タービン21に連結され、排気タービン21の出口は排気管20aを介してケーシング22aに接続され、ケーシング22aは排気管20bを介してケーシング23aに接続される。ケーシング22a内には後述する水素生成触媒22が収容され、ケーシング23a内には排気ガス中の微粒子を捕集するためのパティキュレートフィルタ23bが収容される。このパティキュレートフィルタ23b上には後述する $NO_x$ 触媒23が担持されている。更に、ケーシング23aには排気管20cが接続される。

## 【0017】

更に図1を参照すると、排気マニホルド19とサージタンク12とは排気ガス再循環（以下、EGRと称す）通路24を介して互いに連結され、EGR通路24内には電気制御式EGR制御弁25が配置される。また、EGR通路24周りにはEGR通路24内を流れるEGRガスを冷却するための冷却装置26が配置される。

## 【0018】

一方、各燃料噴射弁6は燃料供給管6aを介して燃料リザーバ、いわゆるコモンレール27に連結される。このコモンレール27内へは電気制御式の吐出量可変な燃料ポンプ28から燃料が供給され、コモンレール27内に供給された燃料は各燃料供給管6aを介して燃料噴射弁6に供給される。コモンレール27にはコモンレール27内の燃料圧を検出するための燃料圧センサ29が取付けられ、燃料圧センサ29の出力信号に基づいてコモンレール27内の燃料圧が目標燃料圧となるように燃料ポンプ28の吐出量が制御される。

## 【0019】

更に、排気管20aには排気管20a内に炭化水素 $HC$ を供給するための上流側 $HC$ 供給ノズル30uが取り付けられ、排気管20bには排気管20b内に $HC$ を供給するための下流側 $HC$ 供給ノズル30dが取り付けられる。本発明による実施例において、排気管20a、20b内に供給される $HC$ は燃料から形成されており、これら $HC$ 供給ノズル30u、30dは三方弁31を介して電気制御式の燃料ポンプ32に接続される。この三方弁31は燃料ポンプ32から吐出された燃料を、上流側 $HC$ 供給ノズル30uと下流側 $HC$ 供給ノズル30dとのうちいずれか一方に選択的に供給する。

## 【0020】

電子制御ユニット40はデジタルコンピュータからなり、双方向性バス41によって互いに接続されたROM（リードオンリメモリ）42、RAM（ランダムアクセスメモリ）43、CPU（マイクロプロセッサ）44、入力ポート45及び出力ポート46を具備する。燃料圧センサ29の出力信号は対応するAD変換器47を介して入力ポート45に入力される。 $NO_x$ 触媒23下流の排気管20cには $NO_x$ 触媒23から流出した排気ガスの

10

20

30

40

50

温度を検出するための温度センサ 48 が取り付けられ、温度センサ 48 の出力電圧は対応する A/D 変換器 47 を介して入力ポート 45 に入力される。この排気ガスの温度は  $\text{NO}_x$  触媒 23 の温度を表している。また、アクセルペダル 50 にはアクセルペダル 50 の踏み込み量に比例した出力電圧を発生する負荷センサ 51 が接続され、負荷センサ 51 の出力電圧は対応する A/D 変換器 47 を介して入力ポート 45 に入力される。更に入力ポート 45 にはクランクシャフトが例えば  $30^\circ$  回転する毎に出力パルスが発生するクランク角センサ 52 が接続される。

#### 【0021】

一方、出力ポート 46 は対応する駆動回路 53 を介して燃料噴射弁 6、ステップモータ 16、EGR 制御弁 25、燃料ポンプ 28、32、及び三方弁 31 にそれぞれ接続される。 10

#### 【0022】

水素生成触媒 22 は例えば酸性担体又はゼオライト担体上に担持された白金 Pt のような貴金属を具備する。この水素生成触媒 22 は流入する排気ガスの空燃比がリッチのときに流入する排気ガス中の HC から水素  $\text{H}_2$  を生成し、流入する排気ガスの空燃比が理論空燃比又はリーンであると、ほとんど  $\text{H}_2$  を生成しない。

#### 【0023】

具体的には、図 2 に示されるように、水素生成触媒 22 で単位時間当たり生成される  $\text{H}_2$  の量、即ち生成  $\text{H}_2$  量は流入する排気ガスの空燃比がリッチになればなるほど、多くなる。水素生成触媒 22 内でどのようにして  $\text{H}_2$  が生成されるかは必ずしも明らかにされていないけれども、主として水蒸気改質 ( $\text{HC} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) によるものと考えら 20

#### 【0024】

一方、パテイクュレートフィルタ 23b の隔壁上即ち例えば隔壁の両側面及び細孔内壁面上には、 $\text{NO}_x$  触媒 23 がそれぞれ担持されている。この  $\text{NO}_x$  触媒 23 は例えばアルミナを担体とし、この担体上に例えばカリウム K、ナトリウム Na、リチウム Li、セシウム Cs のようなアルカリ金属、バリウム Ba、カルシウム Ca のようなアルカリ土類、ランタン La、イットリウム Y のような希土類から選ばれた少なくとも一つと、白金 Pt、パラジウム Pd、ロジウム Rh、イリジウム Ir のような貴金属とが担持されている。

#### 【0025】

$\text{NO}_x$  触媒は流入する排気ガスの平均空燃比がリーンのときには  $\text{NO}_x$  を蓄え、流入する排気ガスの空燃比が低下したときに排気ガス中に還元剤が含まれていると蓄えている  $\text{NO}_x$  を還元して蓄えている  $\text{NO}_x$  の量を減少させる蓄積還元作用を行う。 30

#### 【0026】

$\text{NO}_x$  触媒の蓄積還元作用の詳細なメカニズムについては完全には明らかにされていない。しかしながら、現在考えられているメカニズムを、担体上に白金 Pt 及びバリウム Ba を担持させた場合を例にとりて簡単に説明すると次のようになる。

#### 【0027】

即ち、 $\text{NO}_x$  触媒に流入する排気ガスの空燃比が理論空燃比よりもかなりリーンになると流入する排気ガス中の酸素濃度が大幅に増大し、酸素  $\text{O}_2$  が  $\text{O}_2^-$  又は  $\text{O}^{2-}$  の形で白金 Pt の表面に付着する。一方、流入する排気ガス中の NO は白金 Pt の表面に付着し白金 Pt の表面上で  $\text{O}_2^-$  又は  $\text{O}^{2-}$  と反応し、 $\text{NO}_2$  となる ( $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}^*$ 、ここで  $\text{O}^*$  は活性酸素)。次いで生成された  $\text{NO}_2$  の一部は白金 Pt 上でさらに酸化されつつ  $\text{NO}_x$  触媒内に吸収されて酸化バリウム  $\text{BaO}$  と結合しながら、硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  の形で  $\text{NO}_x$  触媒内に拡散する。このようにして  $\text{NO}_x$  が  $\text{NO}_x$  触媒内に蓄えられる。 40

#### 【0028】

これに対し、 $\text{NO}_x$  触媒に流入する排気ガスの空燃比がリッチ又は理論空燃比になると、排気ガス中の酸素濃度が低下して  $\text{NO}_2$  の生成量が低下し、反応が逆方向 ( $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{O}^*$ ) に進み、斯くして  $\text{NO}_x$  触媒内の硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  が NO の形で  $\text{NO}_x$  触媒から放出される。この放出された  $\text{NO}_x$  は排気ガス中に還元剤即ち HC、CO が含まれているとこれら HC、CO と反応して還元せしめられる。このようにして白金 Pt の表面 50

上に $\text{NO}_x$ が存在しなくなると $\text{NO}_x$ 触媒から次から次へと $\text{NO}_x$ が放出されて還元され、 $\text{NO}_x$ 触媒内に蓄えられている $\text{NO}_x$ の量が次第に減少する。

【0029】

なお、硝酸塩を形成することなく $\text{NO}_x$ を蓄え、 $\text{NO}_x$ を放出することなく $\text{NO}_x$ を還元することも可能である。また、活性酸素 $\text{O}^*$ に着目すれば、 $\text{NO}_x$ 触媒は $\text{NO}_x$ の蓄積及び放出に伴って活性酸素 $\text{O}^*$ を生成する活性酸素生成触媒と見ることもできる。

【0030】

図1に示される内燃機関はリーン空燃比のもとでの燃焼が継続して行われており、従って水素生成触媒22内及び $\text{NO}_x$ 触媒23内を流通する排気ガスの空燃比はリーンに維持されている。その結果、排気ガス中の $\text{NO}_x$ は $\text{NO}_x$ 触媒23内に蓄えられる。

10

【0031】

時間の経過と共に $\text{NO}_x$ 触媒23内の蓄積 $\text{NO}_x$ 量は次第に増大する。そこで本発明による実施例では、例えば $\text{NO}_x$ 触媒23内の蓄積 $\text{NO}_x$ 量 $Q_N$ が許容量 $Q_{NU}$ を越えたときには $\text{NO}_x$ 触媒23内に蓄えられている $\text{NO}_x$ を還元し $\text{NO}_x$ 触媒23内の蓄積 $\text{NO}_x$ 量を減少させるために、 $\text{NO}_x$ 触媒23内に流入する排気ガスの空燃比を一時的にリッチに切り替える蓄積 $\text{NO}_x$ 量減少制御を行うようにしている。

【0032】

ところで、排気ガス中にはイオウ分が $\text{SO}_x$ の形で含まれており、 $\text{NO}_x$ 触媒23内には $\text{NO}_x$ ばかりでなく $\text{SO}_x$ も蓄えられる。この $\text{SO}_x$ の $\text{NO}_x$ 触媒23内への蓄積メカニズムは $\text{NO}_x$ の蓄積メカニズムと同じであると考えられる。即ち、担体上に白金Pt及びバリウムBaを担持させた場合を例にとって簡単に説明すると、 $\text{NO}_x$ 触媒23に流入する排気ガスの空燃比がリーンのときには上述したように酸素 $\text{O}_2$ が $\text{O}_2^-$ 又は $\text{O}^{2-}$ の形で白金Ptの表面に付着しており、流入する排気ガス中の $\text{SO}_2$ は白金Ptの表面に付着し白金Ptの表面上で $\text{O}_2^-$ 又は $\text{O}^{2-}$ と反応し、 $\text{SO}_3$ となる。次いで生成された $\text{SO}_3$ は白金Pt上でさらに酸化されつつ $\text{NO}_x$ 触媒23内に吸収されて酸化バリウムBaOと結合しながら、硫酸イオン $\text{SO}_4^-$ の形で $\text{NO}_x$ 触媒23内に拡散する。この硫酸イオン $\text{SO}_4^-$ は次いでバリウムイオン $\text{Ba}^+$ と結合して硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ を生成する。

20

【0033】

この硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ は分解しにくく、 $\text{NO}_x$ 触媒23内に流入する排気ガスの空燃比をただ単にリッチにしても $\text{NO}_x$ 触媒23内の硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ の量は減少しない。このため、時間が経過するにつれて $\text{NO}_x$ 触媒23内の硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ の量が増大し、その結果 $\text{NO}_x$ 触媒23が蓄えうる $\text{NO}_x$ の量が減少することになる。

30

【0034】

ところで、排気ガス中にはイオウ分が $\text{SO}_x$ の形で含まれており、 $\text{NO}_x$ 触媒23内には $\text{NO}_x$ ばかりでなく $\text{SO}_x$ も蓄えられる。この $\text{SO}_x$ の $\text{NO}_x$ 触媒23内への蓄積メカニズムは $\text{NO}_x$ の蓄積メカニズムと同じであると考えられる。即ち、担体上に白金Pt及びバリウムBaを担持させた場合を例にとって簡単に説明すると、 $\text{NO}_x$ 触媒23に流入する排気ガスの空燃比がリーンのときには上述したように酸素 $\text{O}_2$ が $\text{O}_2^-$ 又は $\text{O}^{2-}$ の形で白金Ptの表面に付着しており、流入する排気ガス中の $\text{SO}_2$ は白金Ptの表面に付着し白金Ptの表面上で $\text{O}_2^-$ 又は $\text{O}^{2-}$ と反応し、 $\text{SO}_3$ となる。次いで生成された $\text{SO}_3$ は白金Pt上でさらに酸化されつつ $\text{NO}_x$ 触媒23内に吸収されて酸化バリウムBaOと結合しながら、硫酸イオン $\text{SO}_4^-$ の形で $\text{NO}_x$ 触媒23内に拡散する。この硫酸イオン $\text{SO}_4^-$ は次いでバリウムイオン $\text{Ba}^+$ と結合して硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ を生成する。

40

【0035】

この硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ は分解しにくく、 $\text{NO}_x$ 触媒23内に流入する排気ガスの空燃比をただ単にリッチにしても $\text{NO}_x$ 触媒23内の硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ の量は減少しない。このため、時間が経過するにつれて $\text{NO}_x$ 触媒23内の硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ の量が増大し、その結果 $\text{NO}_x$ 触媒23が蓄えうる $\text{NO}_x$ の量が減少することになる。

【0036】

ところが、 $\text{NO}_x$ 触媒23の温度を例えば550℃以上に維持しつつ $\text{NO}_x$ 触媒23に流

50

入する排気ガスの平均空燃比を理論空燃比又はリッチにすると、 $\text{NO}_x$ 触媒23内の硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ が分解する。即ち、 $\text{NO}_x$ 触媒23内に流入する排気ガス平均空燃比が理論空燃比又はリッチにされたときに、排気ガス中に比較的多量の $\text{H}_2$ が含まれている場合には、主として $\text{H}_2$ が硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ の還元剤として作用する。この場合、硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ は $\text{H}_2$ によって硫化水素 $\text{H}_2\text{S}$ に分解され、主として $\text{H}_2\text{S}$ の形で $\text{NO}_x$ 触媒23から排出される。これに対し、排気ガス中に $\text{H}_2$ がほとんど含まれておらず $\text{HC}$ 、 $\text{CO}$ が含まれている場合には、硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ はこれら $\text{HC}$ 、 $\text{CO}$ によって $\text{SO}_3$ に分解され、この分解された $\text{SO}_3$ は排気ガス中の $\text{HC}$ 、 $\text{CO}$ と反応して $\text{SO}_2$ に還元せしめられ、 $\text{SO}_2$ の形で $\text{NO}_x$ 触媒23から排出される。

【0037】

いずれにしても、 $\text{NO}_x$ 触媒23内に硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ の形で蓄えられている $\text{SO}_x$ の量が次第に減少する。

【0038】

そこで本発明による実施例では、例えば $\text{NO}_x$ 触媒23内の蓄積 $\text{SO}_x$ 量が許容量を越えたときには、 $\text{NO}_x$ 触媒23内の蓄積 $\text{SO}_x$ 量を減少させるために、 $\text{NO}_x$ 触媒23の温度を要求温度 $T_S$ 例えば $550^\circ\text{C}$ 以上に維持する昇温制御を行いつつ、 $\text{NO}_x$ 触媒23に流入する排気ガスの平均空燃比を理論空燃比又はリッチに維持する蓄積 $\text{SO}_x$ 量減少制御を行うようにしている。

【0039】

なお、上述した昇温制御を実行するために、例えば内燃機関から排出される排気ガスの温度を上昇させて $\text{NO}_x$ 触媒23の温度を上昇させることができる。或いは、例えば $\text{NO}_x$ 触媒23の上流端に電気ヒータを配置して電気ヒータにより $\text{NO}_x$ 触媒23又は $\text{NO}_x$ 触媒23に流入する排気ガスを加熱することもできるし、 $\text{NO}_x$ 触媒23上流の排気通路内に燃料を二次的に噴射してこの燃料を燃焼させることにより $\text{NO}_x$ 触媒23を加熱することもできる。

【0040】

図3は $\text{NO}_x$ 触媒23内に流入する排気ガスの平均空燃比が一定のリッチになるように、 $\text{NO}_x$ 触媒23内に流入する排気ガス中に様々な還元剤を供給した場合の、 $\text{NO}_x$ 触媒23の蓄積 $\text{SO}_x$ 量の単位時間当たりの減少分、即ち減少 $\text{SO}_x$ 量を示す実験結果である。図3において、 $T_{EX}$ は $\text{NO}_x$ 触媒23内に流入する排気ガスの温度を表している。

【0041】

図3からわかるように、排気ガス中に $\text{H}_2$ を供給すると、一酸化炭素 $\text{CO}$ やプロパン $\text{C}_3\text{H}_8$ を用いた場合よりも、減少 $\text{SO}_x$ 量がかなり多くなり、しかも蓄積 $\text{SO}_x$ 量が減少し始める温度 $T_{EX}$ が低くなる。

【0042】

従って、 $\text{NO}_x$ 触媒23内に流入する排気ガス中に $\text{H}_2$ が含まれていると、蓄積 $\text{SO}_x$ 量減少制御を比較的低い温度において、速やかに完了できるということになる。

【0043】

さて、本発明による実施例では、蓄積 $\text{NO}_x$ 量減少制御を行うべきときには、下流側 $\text{HC}$ 供給ノズル30dから、 $\text{NO}_x$ 触媒23内に流入する排気ガスの空燃比がリッチになるように、 $\text{HC}$ が供給される。この場合、図4(A)に示されるように水素生成触媒22内を流通する排気ガスの平均空燃比はリーンに維持されながら、 $\text{NO}_x$ 触媒23内に流入する排気ガスの平均空燃比がリッチに切り替えられる。従って、 $\text{NO}_x$ 触媒23内に比較的多量の $\text{HC}$ が流入し、この $\text{HC}$ により $\text{NO}_x$ 触媒23内の $\text{NO}_x$ が還元され、斯くして $\text{NO}_x$ 触媒23内の蓄積 $\text{NO}_x$ 量が減少せしめられる。

【0044】

一方、蓄積 $\text{SO}_x$ 量減少制御を行うべきときには、上流側 $\text{HC}$ 供給ノズル30uから、水素生成触媒22内に流入する排気ガスの平均空燃比がリッチになるように、 $\text{HC}$ が供給される。その結果、図4(B)に示されるように水素生成触媒22内に多量の $\text{HC}$ が流入し、この $\text{HC}$ の一部から $\text{H}_2$ が生成される。この $\text{H}_2$ と残りの $\text{HC}$ とは次いで $\text{NO}_x$ 触媒2

10

20

30

40

50



3内に流入する。このとき、 $\text{NO}_x$ 触媒23内に流入する排気ガスの平均空燃比はリッチに維持されており、従ってこれら $\text{H}_2$ 及び $\text{HC}$ 、主として $\text{H}_2$ により硫酸塩 $\text{BaSO}_4$ が分解され、斯くして $\text{NO}_x$ 触媒23内の蓄積 $\text{SO}_x$ 量が減少せしめられる。

【0045】

このように蓄積 $\text{SO}_x$ 量減少制御を行うべきときに上流側 $\text{HC}$ 供給ノズル30uから $\text{HC}$ を供給するようにすると、 $\text{NO}_x$ 触媒23内に流入する排気ガス中に $\text{H}_2$ が含まれることになる。流入する排気ガス中に $\text{H}_2$ が含まれていると、図3を参照して説明したように硫酸塩が比較的容易に分解され、従って蓄積 $\text{SO}_x$ 量減少制御を速やかに完了することができる。また、昇温制御における要求温度を低くすることもできる。なお、図4に示される $\text{HC}$ 量及び $\text{H}_2$ 量はそれぞれの増減の傾向を表すに過ぎない。

10

【0046】

ところが、上流側 $\text{HC}$ 供給ノズル30uから $\text{HC}$ を供給すると、この $\text{HC}$ の一部が水素生成触媒22内で流入する排気ガス中の酸素 $\text{O}_2$ と反応するので、この分だけ $\text{HC}$ を有効に利用することができない。一方、 $\text{NO}_x$ 触媒23内に蓄えられている $\text{NO}_x$ は $\text{HC}$ でもって比較的容易に還元される。

【0047】

そこで本発明による実施例では、蓄積 $\text{NO}_x$ 量減少制御を行うべきときには下流側 $\text{HC}$ 供給ノズル30dから $\text{HC}$ を供給するようにしている。図4に示される例では、蓄積 $\text{SO}_x$ 量減少制御において水素生成触媒22内に流入する排気ガスのリッチ度合いの方が、蓄積 $\text{NO}_x$ 量減少制御において $\text{NO}_x$ 触媒23内に流入する排気ガスのリッチ度合いよりも大

20

【0048】

従って、一般的に言うと、蓄積 $\text{SO}_x$ 量減少制御を行うべきときには、排気ガス中に $\text{HC}$ を供給すると共に、 $\text{HC}$ を含む排気ガスを水素生成触媒22に接触させた後に $\text{NO}_x$ 触媒23内に流入せしめ、蓄積 $\text{NO}_x$ 量減少制御を行うべきときには、排気ガス中に $\text{HC}$ を供給すると共に、 $\text{HC}$ を含む排気ガスを水素生成触媒22に接触させることなく $\text{NO}_x$ 触媒23内に流入せしめているということになる。

【0049】

一方、上流側 $\text{HC}$ 供給ノズル30uから $\text{HC}$ を供給すると、主として $\text{H}_2$ が還元剤として作用し、下流側 $\text{HC}$ 供給ノズル30dから $\text{HC}$ を供給すると $\text{HC}$ が還元剤として作用する。そうすると、本発明による実施例のように $\text{HC}$ を供給するのに用いられる $\text{HC}$ 供給ノズル30u、30dを切り替えるということは、 $\text{NO}_x$ 触媒23に供給される還元剤の種類を切り替えているという見方もできる。

30

【0050】

図5は上述した $\text{HC}$ 供給制御を実行するためのルーチンを示している。このルーチンは予め定められた設定時間毎の割り込みによって実行される。

【0051】

図5を参照すると、まずステップ100では $\text{NO}_x$ 触媒23の蓄積 $\text{SO}_x$ 量減少制御を行うべきか否かが判別される。本発明による実施例では、 $\text{NO}_x$ 触媒23内の蓄積 $\text{SO}_x$ 量が許容量を越えてから、蓄積 $\text{SO}_x$ 量が下限値例えばほぼゼロになるまで、蓄積 $\text{SO}_x$ 量減少制御を行うべきと判断される。蓄積 $\text{SO}_x$ 量減少制御を行うべきでないときには次いでステップ101に進み、 $\text{NO}_x$ 触媒23の蓄積 $\text{NO}_x$ 量減少制御を行うべきか否かが判別される。本発明による実施例では、 $\text{NO}_x$ 触媒23内の蓄積 $\text{NO}_x$ 量が許容量を越えてから、蓄積 $\text{NO}_x$ 量が下限値例えばほぼゼロになるまで、蓄積 $\text{NO}_x$ 量減少制御を行うべきと判断される。蓄積 $\text{NO}_x$ 量減少制御を行うべきでないときには処理サイクルを終了し、 $\text{NO}_x$ 触媒23の蓄積 $\text{NO}_x$ 量減少制御を行うべきときには次いでステップ102に進み、下流側 $\text{HC}$ 供給ノズル30dから $\text{HC}$ が供給される。一方、蓄積 $\text{SO}_x$ 量減少制御を行うべきときにはステップ100からステップ103に進み、上流側 $\text{HC}$ 供給ノズル30uから $\text{HC}$ が供給される。

40

【0052】

50

次に、本発明による別の実施例を説明する。この別の実施例でも、蓄積  $\text{SO}_x$  量減少制御を行うべきときには上流側 HC 供給ノズル 30u から HC が供給される。

【0053】

しかしながら、蓄積  $\text{SO}_x$  量減少制御が開始されてから一定時間の間は下流側 HC 供給ノズル 30d から HC が供給され、 $\text{NO}_x$  触媒 23 の温度 T が高いときにも下流側 HC 供給ノズル 30d から HC が供給される。これは次の理由による。

【0054】

上述したように、上流側 HC 供給ノズル 30u から HC を供給しながら蓄積  $\text{SO}_x$  量減少制御を行うと、 $\text{NO}_x$  触媒 23 からイオウが  $\text{H}_2\text{S}$  の形で排出されと考えられている。図 6 及び図 7 は、上流側 HC 供給ノズル 30u から HC を供給しながら蓄積  $\text{SO}_x$  量減少制御を行ったときに、 $\text{NO}_x$  触媒 23 から単位時間当たり排出される  $\text{H}_2\text{S}$  の量、即ち排出  $\text{H}_2\text{S}$  量を示している。図 6 は  $\text{NO}_x$  触媒 23 内に流入する排気ガスの平均空燃比をリッチに切り替えてからの排出  $\text{H}_2\text{S}$  量の経時変化を示しており、図 7 は  $\text{NO}_x$  触媒 23 の温度 T の変化に対する排出  $\text{H}_2\text{S}$  量の変化を示している。なお、図 6 の矢印 X は  $\text{NO}_x$  触媒 23 内に流入する排気ガスの平均空燃比がリッチに切り替えられた時期を示している。

【0055】

図 6 に示されるように、 $\text{NO}_x$  触媒 23 内に流入する排気ガスの平均空燃比がリッチに切り替えられると、即ち蓄積  $\text{SO}_x$  量減少制御が開始されると、排出  $\text{H}_2\text{S}$  量は急激に増大してピークに達し、次いで時間の経過と共に減少していく。この場合、概略的に言うと、排気ガスの平均空燃比がリッチに切り替えられてから時間 t S の間は排出  $\text{H}_2\text{S}$  量が許容最大量 UL よりも多くなる。

【0056】

また、図 7 に示されるように、 $\text{NO}_x$  触媒 23 の温度 T が高くなるにつれて排出  $\text{H}_2\text{S}$  量が多くなり、 $\text{NO}_x$  触媒温度 T が上限温度 TU を越えると排出  $\text{H}_2\text{S}$  量が許容最大量 UL よりも多くなる。

【0057】

一方、下流側 HC 供給ノズル 30d から HC を供給したときには、 $\text{NO}_x$  触媒 23 内の  $\text{SO}_x$  は  $\text{SO}_2$  の形で  $\text{NO}_x$  触媒 23 から排出され、 $\text{H}_2\text{S}$  の形ではほとんど排出されない。

【0058】

そこで、蓄積  $\text{SO}_x$  量減少制御が開始されてから時間 t S だけ経過するまでの間、及び  $\text{NO}_x$  触媒 23 の温度 T が上限温度 TU よりも高いときには、下流側 HC 供給ノズル 30d から HC を供給するようにしている。

【0059】

従って、一般的に言うと、蓄積  $\text{SO}_x$  量減少制御を行うために HC を供給する HC 供給ノズルを、 $\text{NO}_x$  触媒 23 の温度 T 又は蓄積  $\text{SO}_x$  量減少制御が開始されてからの経過時間に応じて、上流側 HC 供給ノズル 30u と下流側 HC 供給ノズル 30d との間で選択的に切り替えているということになる。

【0060】

その上で、 $\text{NO}_x$  触媒 23 の温度 T が、排出  $\text{H}_2\text{S}$  量が許容最大量 UL になる上限温度 TU よりも低いときには蓄積  $\text{SO}_x$  量減少制御を行うために上流側 HC 供給ノズル 30u から HC を供給し、 $\text{NO}_x$  触媒 23 の温度 T が上限温度 TU よりも高いときには蓄積  $\text{SO}_x$  量減少制御を行うために下流側 HC 供給ノズル 30d から HC を供給するようにしているということになる。

【0061】

或いは、蓄積  $\text{SO}_x$  量減少制御が開始されてからの経過時間が、排出  $\text{H}_2\text{S}$  量が許容最大量 UL を越える時間 t S よりも短いときには蓄積  $\text{SO}_x$  量減少制御を行うために下流側 HC 供給ノズル 30d から HC を供給し、蓄積  $\text{SO}_x$  量減少制御が開始されてから時間 t S だけ経過したときには蓄積  $\text{SO}_x$  量減少制御を行うために上流側 HC 供給ノズル 30u から HC を供給するようにしているということになる。

10

20

30

40

50

## 【0062】

図8は上述した別の実施例によるHC供給制御を実行するためのルーチンを示している。このルーチンは予め定められた設定時間毎の割り込みによって実行される。

## 【0063】

図8を参照すると、まずステップ120では $\text{NO}_x$ 触媒23の蓄積 $\text{SO}_x$ 量減少制御を行うべきか否かが判別される。蓄積 $\text{SO}_x$ 量減少制御を行うべきでないときには次いでステップ121に進み、 $\text{NO}_x$ 触媒23の蓄積 $\text{NO}_x$ 量減少制御を行うべきか否かが判別される。蓄積 $\text{NO}_x$ 量減少制御を行うべきでないときには処理サイクルを終了し、蓄積 $\text{NO}_x$ 量減少制御を行うべきときには次いでステップ122に進み、蓄積 $\text{NO}_x$ 量減少制御を行うために下流側HC供給ノズル30dからHCが供給される。

10

## 【0064】

一方、蓄積 $\text{SO}_x$ 量減少制御を行うべきときにはステップ120からステップ123に進み、 $\text{NO}_x$ 触媒23の蓄積 $\text{SO}_x$ 量減少制御が開始されてから時間 $t_S$ だけ経過したか否かが判別される。時間 $t_S$ だけ経過していないときには次いでステップ122に進み、蓄積 $\text{SO}_x$ 量減少制御を行うために下流側HC供給ノズル30dからHCが供給される。時間 $t_S$ だけ経過したときには次いでステップ124に進み、 $\text{NO}_x$ 触媒23の温度 $T$ が上限温度 $T_U$ 以下であるか否かが判別される。 $T \leq T_U$ のときには次いでステップ125に進み、蓄積 $\text{SO}_x$ 量減少制御を行うために上流側HC供給ノズル30uからHCが供給される。これに対し、 $T > T_U$ のときには次いでステップ122に進み、蓄積 $\text{SO}_x$ 量減少制御を行うために下流側HC供給ノズル30dからHCが供給される。

20

## 【0065】

これまで述べてきた本発明による各実施例では、蓄積 $\text{SO}_x$ 量減少制御を行うべきときに、上流側HC供給ノズル30uのみからHCを供給するようにしている。しかしながら、蓄積 $\text{SO}_x$ 量減少制御を行うべきときに、上流側HC供給ノズル30uと下流側HC供給ノズル30dとの両方からHCを供給することもできる。

## 【0066】

また、これまで述べてきた本発明による各実施例では、水素生成触媒22内に流入する排気ガスの空燃比をリッチにするために上流側HC供給ノズル30uからHCを供給するようにしている。しかしながら、燃焼室5から排出される排気ガスの空燃比をリッチにすることにより、水素生成触媒22内に流入する排気ガスの空燃比をリッチにすることもよい。この場合、燃焼室5内で燃焼せしめられる混合気の空燃比をリッチにすることもできるし、又は膨張行程又は排気行程に燃料噴射弁6から二次的に燃料を噴射することもできる。

30

## 【0067】

## 【発明の効果】

簡単な構成でもって、 $\text{NO}_x$ 触媒内に蓄えられているイオウの量を速やかに減少させることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】内燃機関の全体図である。

【図2】水素生成触媒の生成 $\text{H}_2$ 量を示す線図である。

40

【図3】 $\text{NO}_x$ 触媒の減少 $\text{SO}_x$ 量を示す線図である。

【図4】本発明による実施例を説明するための線図である。

【図5】本発明の実施例によるHC供給制御ルーチンを示すフローチャートである。

【図6】 $\text{NO}_x$ 触媒の排出 $\text{H}_2\text{S}$ 量を示す線図である。

【図7】 $\text{NO}_x$ 触媒の排出 $\text{H}_2\text{S}$ 量を示す線図である。

【図8】本発明の別の実施例によるHC供給制御ルーチンを示すフローチャートである。

## 【符号の説明】

1…機関本体

20a…排気管

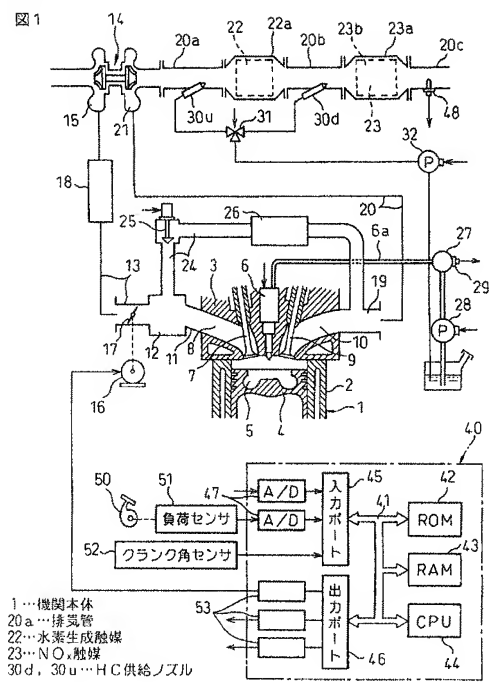
22…水素生成触媒

50

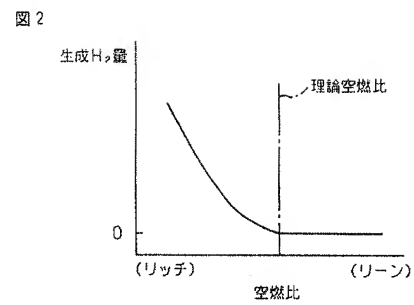
23... $\text{NO}_x$  触媒

30u, 30d...HC 供給ノズル

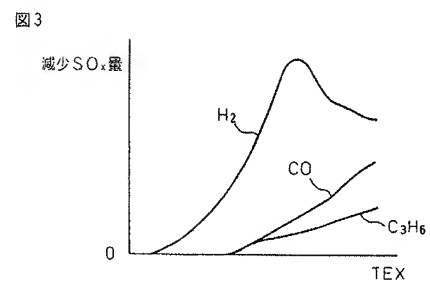
【図1】



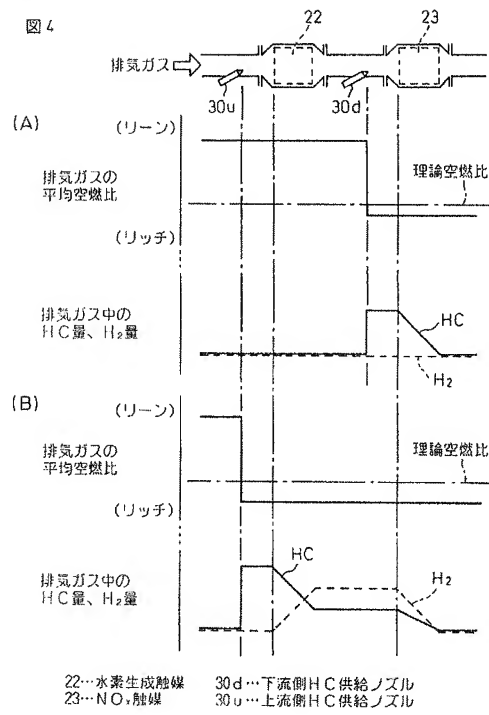
【図2】



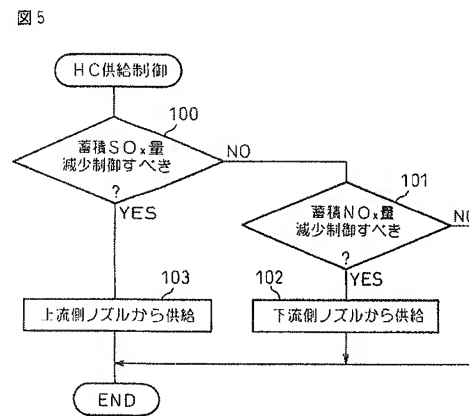
【図3】



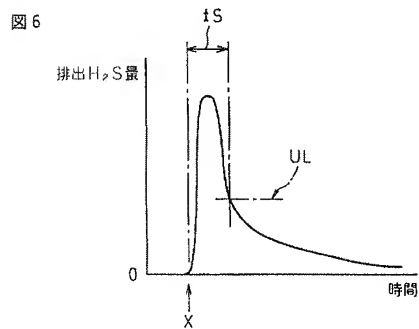
【図 4】



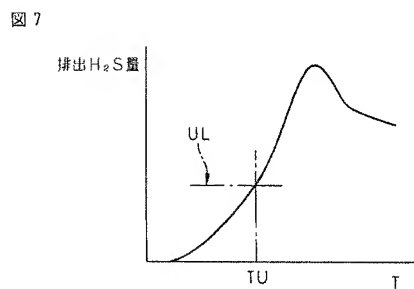
【図 5】



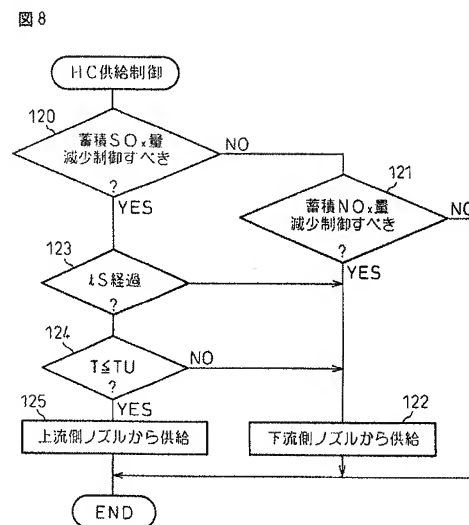
【図 6】



【図 7】



【図 8】



---

 フロントページの続き
(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

F O 1 N 3/28

F O 1 N 3/24

R

F O 2 D 41/04

F O 1 N 3/28

3 O 1 C

F O 1 N 3/28

3 O 1 G

F O 2 D 41/04

3 O 5 A

F ターム(参考) 3G091 AA10 AA11 AA17 AA18 AB05 AB06 AB13 AB15 BA11 BA14  
 BA15 CA16 CA18 CA19 CA26 EA07 FC01 GB02W GB03W GB04W  
 GB05W GB06W GB09X GB17X HA08  
 3G301 HA02 HA11 HA13 HA15 JA21 JA24 JA25 JA26 JA33 PB08Z  
 PE03Z PF03Z

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-242667

(43)Date of publication of application : 28.08.2002

(51)Int.Cl.

F01N 3/28

B01D 53/94

F01N 3/08

F01N 3/24

(21)Application number : 2002-019832

(71)Applicant : OMG AG &amp; CO KG

(22)Date of filing : 29.01.2002

(72)Inventor : PFEIFER MARCUS  
VAN SETTEN BARRY  
GIESHOFF JUERGEN DR  
SPURK PAUL  
LOX EGBERT DR  
KREUZER THOMAS DR

(30)Priority

Priority number : 2001 10104160

Priority date : 30.01.2001

Priority country : DE

## (54) EXHAUST EMISSION CONTROL DEVICE FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust emission control device for an internal combustion engine decreasing nitrogen oxides in exhaust gas.

SOLUTION: This exhaust emission control device for the internal combustion engine has a first catalyst unit producing ammonia from an equivalent exhaust gas component in a rich exhaust gas composition; and a second catalyst unit intermediately storing ammonia produced in the first catalyst unit in the rich exhaust gas composition, and conducting reduction-reaction of nitrogen oxides contained in the exhaust gas by using the intermediately stored ammonia as a reducing agent in lean exhaust gas composition; and a third catalyst unit installed between two catalyst units and oxidizing the nitrogen oxides contained in the exhaust gas in the lean exhaust gas composition into nitrogen dioxide.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-242667

(P2002-242667A)

(43) 公開日 平成14年8月28日 (2002.8.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
F 0 1 N 3/28	3 0 1	F 0 1 N 3/28	3 0 1 J 3 G 0 9 1
			3 0 1 C 4 D 0 4 8
			3 0 1 F
B 0 1 D 53/94		3/08	A
F 0 1 N 3/08		3/24	B
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-19832(P2002-19832)

(22) 出願日 平成14年1月29日 (2002.1.29)

(31) 優先権主張番号 1 0 1 0 4 1 6 0 . 8

(32) 優先日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 501399500

オーエムゲー アクチエンゲゼルシャフト

ウント コンパニー コマンディートゲ

ゼルシャフト

OMG AG & Co. KG

ドイツ連邦共和国 ハーナウ ローデンバ

ッハー ショーセー 4

(72) 発明者 マルクス プファイファー

ドイツ連邦共和国 ゴーリンゲン ヴィッ

トクラー シュトラーセ 154アー

(74) 代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

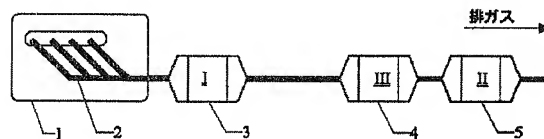
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関用排ガス浄化装置

(57) 【要約】

【課題】 排ガス中の窒素酸化物を減少する内燃機関用排ガス浄化装置を提供する。

【解決手段】 リッチ排ガス組成の場合に相当する排ガス成分からアンモニアを生じる第1の触媒ユニットおよびリッチ排ガス組成の場合に第1の触媒ユニットから生じるアンモニアを中間貯蔵し、リーン排ガス組成の場合に排ガスに含まれる窒素酸化物を、還元剤として中間貯蔵したアンモニアを使用して還元反応させる、第2の触媒ユニットを有し、更に2つの触媒ユニットの間に配置された第3の触媒ユニットが、リーン排ガス組成の場合に、排ガスに含まれる窒素酸化物を二酸化窒素に酸化する装置である。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リッチ排ガス組成の場合に相当する排ガス成分からアンモニアを生じる第1の触媒ユニットおよびリッチ排ガス組成の場合に第1の触媒ユニットから生じるアンモニアを中間貯蔵し、リーン排ガス組成の場合に排ガスに含まれる窒素酸化物を、還元剤として中間貯蔵したアンモニアを使用して還元反応させる、第1の触媒ユニットの後方に接続された第2の触媒ユニットを有する内燃機関用排ガス浄化装置において、2つの触媒ユニットの間に接続された第3の触媒ユニットはリーン排ガス組成の場合に、排ガスに含まれる窒素酸化物を、第2の触媒ユニットに侵入する際にこの窒素酸化物の25～75体積%が二酸化窒素からなる程度に酸化することを特徴とする内燃機関用排ガス浄化装置。

【請求項2】 第1の触媒ユニットの前方に第4の触媒ユニットが備えられ、このユニットはリーン排ガス組成の場合に排ガスに含まれる窒素酸化物を中間貯蔵し、リッチ排ガス組成の場合に予め中間貯蔵した窒素酸化物を再び放出する請求項1記載の排ガス浄化装置。

【請求項3】 第1の触媒ユニットが排ガス浄化装置の1つの区間内に配置されており、この区間内で排ガス温度はリッチ排ガス組成下でアンモニアの形成を促進し、一方第3の触媒ユニットが排ガス浄化装置の1つの区間内に配置されており、この区間内で排ガス温度はリーン排ガス組成下で窒素酸化物の形成を促進する請求項1記載の排ガス浄化装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リッチ排ガス組成の場合に相当する排ガス成分からアンモニアを生じる第1の触媒ユニットおよびリッチ排ガス組成の場合に第1の触媒ユニットから生じるアンモニアを中間貯蔵し、リーン排ガス組成の場合に排ガスに含まれる窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を、還元剤として中間貯蔵したアンモニアを使用して還元反応させる、第1の触媒ユニットの後方に接続された第2の触媒ユニットを有する内燃機関用排ガス浄化装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】燃料の消費を減少するために、近年リーン空気/燃料混合物で運転する自動車エンジンが開発された。いわゆるリーンエンジンである。燃料の完全な燃焼に必要なより多くの酸素を含有する場合に、空気/燃料混合物はリーンと呼ばれる。反対の場合はリッチ空気/燃料混合物である。この状況を量的に把握するために、空気/燃料比または空気率、ラムダ( $\lambda$ )が使用される。空気/燃料比は燃料1kg当たりどれだけ多くのkgの空気がエンジンに供給されるかを示す。理論量の燃焼に関しては通常のエンジン燃料の場合は空気/燃料比は14.7である。該当する空気率、 $\lambda$ は理論量の条件に規格化された空気/燃料比であり、従って理論量

の組成の空気/燃料混合物に関しては1.0の値である。エンジンを出る排ガスの空気率は、エンジン中に所定の排ガス成分の選択的な貯蔵工程が生じない場合は、エンジンに供給される空気/燃料混合物の空気率に等しい。

【0003】リーンエンジンは標準的運転では1.3より大きい空気率に相当する空気/燃料比で運転する。排ガスの酸素含量はこのエンジンでは一般に3～15体積%である。加速運転およびフル稼働の場合は、必要な高い効率を使用できるために、リーンエンジンに理論量もしくはわずかにリッチな空気燃料混合物を供給する。

【0004】リーンエンジンの排ガス浄化はかなりの問題を生じる、それというのも排ガスに含まれる窒素酸化物を、リーン運転において排ガス中の高い酸素含量のために化学的方法により減少することができないからである。排ガスに含まれる窒素酸化物はエンジンの運転状態に依存して一般に一酸化窒素60～95体積%からなる。残りは二酸化窒素および他の窒素酸化物から形成される。

【0005】リーンエンジンでの排ガス問題を解決するために、窒素酸化物を選択的接触還元の原理によりアンモニアおよびリーン排ガスに含まれる酸素を用いて、適当な触媒、いわゆるSCR触媒に接触して反応させ、窒素と水を生じることがすでに提案された。この触媒は、銅、鉄、白金、パラジウムおよび/またはロジウムの担体材料として、例えばゼオライト、二酸化珪素、酸化アルミニウムおよび/または酸化チタンを含有し、常にアンモニアの所定の貯蔵能力を有する。

【0006】ドイツ特許出願公開第19820682号明細書により、内燃機関のリーン排ガス中の窒素酸化物の減少を改良するために、まず排ガスの二酸化窒素の含量を50体積%まで高めることが公知である。これは前記の引用文献により電気的ガス放電での一酸化窒素の酸化により行われ、二酸化窒素を生じる。こうして処理された排ガスを、引き続き還元剤、有利にはアンモニアを供給してSCR触媒を通過する。適当なSCR触媒として、発電所脱窒素の分野の触媒および銅カチオンと交換したZSM-5ゼオライトが挙げられる。

【0007】欧州特許公開第0773354号明細書により、SCR反応に必要なアンモニアを排ガス成分から自動車の乗車中に合成することが提案された。このために排ガスを三元触媒および引き続きSCR触媒を通過させ、エンジンを交互にリーン空気/燃料混合物およびリッチ空気/燃料混合物で運転する。リッチ空気/燃料混合物での運転段階中に三元触媒は排ガスに含まれる窒素酸化物からアンモニアを形成し、アンモニアはSCR触媒に中間貯蔵される。リーン空気/燃料混合物での運転段階中に排ガスに含まれる窒素酸化物はほとんど変化せずに三元触媒を通過し、SCR触媒から吸着したアンモニアにより窒素と水に還元する。

【0008】ドイツ特許公開第19820828号明細書には、排ガス流中に2つの触媒の前方に第3の触媒を導入し、この触媒がリーン排ガス組成の場合に排ガスに含まれる窒素酸化物を中間貯蔵し、リッチ排ガス組成の場合に再び放出する、前記方法の他の構成が記載されている。リーン運転の際にリッチ運転より多くの量で生じる中間貯蔵された窒素酸化物を利用することにより、リッチ燃焼の実施のそれぞれの段階で相当する多くの量のアンモニアを生成し、中間貯蔵することができ、このアンモニアを引き続きこれに続くリーン運転段階で効果的な窒素酸化物の減少に使用する。これは全体として高いリーン運転成分の運転を可能にし、結果として相当する少ない燃料の消費を可能にする。

【0009】2つの提案はリーンエンジンから排出される窒素酸化物の変換を改良するが、将来の排ガス規準を満たすためには、更に窒素酸化物の変換を改良することが必要である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、リーンエンジンの排ガス中の窒素酸化物の変換の更なる改良を可能にする、排ガス浄化装置を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記課題は、リッチ排ガス組成の場合に相当する排ガス成分からアンモニアを生じる第1の触媒ユニットおよびリッチ排ガス組成の場合に第1の触媒ユニットから生じるアンモニアを中間貯蔵し、リーン排ガス組成の場合に排ガスに含まれる窒素酸化物を、還元剤として中間貯蔵したアンモニアを使用して還元反応させる、第1の触媒ユニットの後方に接続された第2の触媒ユニットを有する、内燃機関用排ガス浄化装置により解決される。この排ガス浄化装置は、2つの触媒ユニットの間に接続された第3の触媒ユニットがリーン排ガス組成の場合に、排ガスに含まれる窒素酸化物を、第2の触媒ユニットに侵入する際にこの窒素酸化物の25～75体積%が二酸化窒素からなる程度に酸化することを特徴とする。

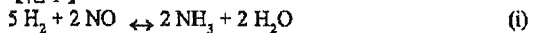
【0012】すでに技術水準から知られているように、第1の触媒ユニットに関しては三元触媒を使用する。この触媒は触媒活性成分として一般に大きい表面積の担体酸化物、例えば酸化アルミニウム、珪酸アルミニウム、二酸化珪素、二酸化チタンおよび酸化ジルコンの上にきわめて微細に分配して析出されている白金族の貴金属（白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム）の組み合わせを含有する。白金族金属は種々の組み合わせで使用される。例えば白金、パラジウムおよびロジウムを含有する三元金属触媒が知られている。バイメタル触媒は一般に白金／パラジウム、白金／ロジウムまたはパラジウム／ロジウムの組み合わせを含有する。白金族の単独の金属としてパラジウムのみを有する三元触媒も知られている。純粋な白金触媒または純

粋なロジウム触媒は三元触媒として適さない。更に三元触媒は常に酸素を貯蔵する成分を含有し、この成分はリーン排ガス条件で酸素を貯蔵し、リッチ排ガス組成で再び放出する。このために通常は酸化セリウムおよび酸化プラセオジウムが使用される。

【0013】リッチ排ガス条件下で、例えば以下の反応式(i)に相当して、三元触媒に接触して水素を一酸化窒素と反応させることにより、アンモニア(NH<sub>3</sub>)が形成される。

【0014】

【化1】



【0015】このために必要な水素は、一部はエンジン中の燃焼工程により形成される。水素の他の供給源は触媒の酸化セリウム量である。周知のように酸化セリウムはリッチ排ガス条件下で水性ガスシフト反応（一酸化炭素と水が反応して水素と二酸化炭素を生じる反応）に触媒作用し、このようにして反応式(i)によりアンモニアを形成するための水素の発生に寄与する。アンモニアの形成は高い温度により促進する。300℃より高い、特に400℃より高い温度が役に立つ。

【0016】本発明の目的に適当な適当な三元触媒はドイツ特許公開第19714536号明細書、ドイツ特許公開第19726322号明細書および欧州特許公開第1046423号明細書に記載されている。

【0017】第2の触媒ユニットに関しては、アンモニアと排ガスに含まれる窒素酸化物および酸素とから窒素および水を生じる選択的反応に触媒作用することができ、いわゆるSCR触媒を使用する。例えば遷移金属、クロム、鉄、ニッケル、銅、セリウム、プラセオジウム、テルビウムまたはこれらの混合物と交換したゼオライト触媒を基礎とする発電所の脱窒素から公知の触媒または固体の酸の系V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>を基礎とする触媒がこの目的のために適している。

【0018】反応式(i i)によりリーン排ガス条件下で一酸化窒素から二酸化窒素を生じる酸化のためには、第3の触媒ユニットに有利には二酸化珪素で安定化した酸化アルミニウム上の純粋な白金触媒を使用する。

【0019】

【化2】



【0020】式(i i)による平衡は低い温度で（約200℃未満）右側に傾き、すなわちこの温度範囲で二酸化窒素の形成が熱力学的に促進する。温度が上昇すると一酸化窒素にとって有利な方向に熱力学的平衡が移動する。900℃より高い温度で二酸化窒素はほぼ完全に一酸化窒素に分解する。熱力学的に有利な条件にもかかわらず、二酸化窒素の形成は低い温度で動力学的条件のために少ない。従って温度が上昇すると式(i i)による二酸化窒素の形成は際立った最大値を通過する。この最

大値の位置および高さは排ガス中の酸素濃度および酸化触媒の活性に依存する。リーンエンジンの排ガス中の通常の状態に関して、酸化触媒に接触した一酸化窒素から二酸化窒素への最適な反応は200～400℃の範囲である。酸化触媒の活性が高い場合は最大値は200℃の近くであり、低い活性の酸化触媒の場合より高い値が達成され、その際二酸化窒素形成の最大値は高い温度の値に移動する。

【0021】本発明により形成される排ガス浄化装置を使用して窒素酸化物に関する明らかに改良された変換率を得ることができる。このための理由はおそらく付加的な酸化触媒による排ガス中の一酸化窒素と二酸化窒素の容積比の最適な調節である。

【0022】窒素酸化物変換率の改良は予測できないことであった、それというもすでに三元触媒は窒素酸化物の分量の相当する増加を予測できたからである。しかしながら一般的な三元触媒がリーン排ガス条件下で不十分な程度で一酸化窒素を二酸化窒素に酸化することが示された。更に三元触媒から形成されるアンモニアが、SCR触媒に貯蔵する前に酸化触媒を通過する際に酸化される不安が存在する。しかしながらこのことはこの場合には該当しない。リッチ運転でのリーンエンジンからの排ガス中の酸素含量は明らかに少なく、酸化触媒に接触したアンモニアの酸化が行われないか、または無視できる程度に行われるにすぎない。

【0023】第1の触媒ユニットが、排ガス浄化装置の1つの区間内に配置されており、この区間内で排ガス温度はリッチ排ガス組成下でアンモニアの形成を促進し、一方第3の触媒ユニットが排ガス浄化装置の1つの区間内に配置されており、この区間内で排ガス温度はリーン排ガス組成下で二酸化窒素の形成に最適である場合に、排ガス浄化の更なる改良を達成することができる。

【0024】すでに記載したように、第1の触媒ユニットが約400℃より高い温度を有する場合に、アンモニアの形成が促進される。従って第1の触媒ユニットはできるだけエンジンの近くに配置すべきである。同時にリーン排ガス組成の場合にこの高い温度により三元触媒に接触した二酸化窒素の形成が更に抑制される、それというも350～400℃より高い温度で一酸化窒素と二酸化窒素の熱力学的平衡が二酸化窒素から一酸化窒素と酸素への分解を促進するからである。相当して第3の触媒ユニットは排ガス浄化装置の1つの区間内に配置されており、この区間内で排ガス温度は、二酸化窒素の形成を促進するために、約450～400℃より低い温度であるべきである。ここで記載した温度値は基準値であり、特に使用される触媒の活性およびエンジン排ガスの組成に依存する。このパラメータは、本発明による排ガス浄化装置を使用して達成すべき排ガス浄化を最適にするために、当業者により適合することができる。

【0025】

【実施例】本発明を図面に示された実施例により詳細に説明する。

【0026】図1は本発明による排ガス浄化装置の構成を示す。参照符号(1)は内燃機関を示し、(2)は排ガス導管を示す。排ガス浄化装置は3個の分離したコンバーターケーシング(3)、(4)および(5)からなり、この中に触媒ユニットI、IIおよびIIIが配置されている。触媒ユニットIは三元触媒から形成され、触媒ユニットIIIは白金酸化触媒から形成され、触媒ユニットIIはSCR触媒から形成される。触媒ユニットIは気密にエンジンの後方に配置される。これによりこの位置での排ガス温度が一般に400℃より高いことが保証され、従ってリッチ運転でのアンモニアの形成が促進され、リーン運転での二酸化窒素の形成が抑制される。触媒ユニットIIIおよびIIはエンジンから遠く離れて排ガス導管に挿入されている。有利にはこの2個の触媒ユニットは自動車の床の裏面の部分に取り付ける。触媒ユニットIと触媒ユニットIIIおよびIIの間の排ガス導管により排ガスは触媒ユニットIIIおよびIIに向かうその通路で冷却され、触媒ユニットIIでの温度が二酸化窒素形成の最適な範囲にあるように構成することができる。

【0027】図2は排ガス浄化装置の変更実施態様を示す。その際触媒ユニットIIIおよびIIは共通のコンバーターケーシング(6)に配置されている。

【0028】図3は本発明の排ガス浄化装置の他の変更実施態様を示す。この場合に触媒ユニットIの前方に第4の触媒ユニットIVが排ガス導管に挿入されている。触媒ユニットIVは窒素酸化物貯蔵触媒から形成され、リーン排ガスに含まれる窒素酸化物の大部分を中間貯蔵し、リッチ排ガス組成の場合に予め中間貯蔵した窒素酸化物を再び放出する。この種類の触媒は技術水準から公知である。

【0029】本発明の排ガス浄化装置の他の変更実施態様においては、触媒ユニットIIの後方に、場合によるアンモニアスリップを窒素と水に酸化するために、なお酸化触媒を排ガス導管に挿入することができる。

【0030】本発明の排ガス浄化装置に関する前記の構成が示すように、この装置での有効な排ガス浄化のために、種々の排ガス組成でのエンジンの運転段階が必要である。

【0031】エンジン運転の大部分の時間の間にエンジンにリーン空気/燃料混合物を供給する。この場合にその排ガスは1より大きい空気率λを有する。この運転段階の間に排ガスに含まれる窒素酸化物が触媒ユニットIをほぼ変化せずに通過する。これに対して触媒ユニットIIIの所でリーン排ガスに含まれる一酸化窒素が二酸化窒素に酸化され、その際排ガス浄化装置は、触媒ユニットIIIを出た後の一酸化窒素と二酸化窒素の容積比が3:1～1:3、有利には2:1～1:2、特に1:

1 であるように形成することができる。このような組成の排ガスは触媒ユニット I I I を出た後に触媒ユニット I I に達する。ここで排ガスに含まれる一酸化窒素および二酸化窒素からなる混合物が、この触媒ユニットに予め貯蔵されたアンモニアを燃焼して選択的還元反応により窒素と水に変換する。

【0032】選択的還元に必要なアンモニアを生じるために、リッチ空気／燃料混合物 ( $\lambda < 1$ ) のエンジンの運転段階が必要である。この運転段階で三元触媒に接触してアンモニアが生じる。アンモニアは排ガス中の十分な酸素含量が不足しているために酸化触媒を損なわずに通過し、SCR 触媒により貯蔵される。

【0033】効果的な排ガス浄化に必要なリーン排ガスでの運転段階とリッチ排ガスでの運転段階の交換サイクルは一般に自動車でのエンジンの標準的な運転の場合に自然に形成される。リッチ排ガス条件はコールドスター\*

\* トおよび加速段階の間に存在し、これに対してリーン排ガス条件は一定の速度での運転中に存在する。しかしながら 2 つの運転状態の間の必要な交換サイクルが、例えば長すぎる一定の運転によりもはや保証されない場合は、この場合に最適な排ガス浄化を保証するために、リッチ空気／燃料混合物での運転段階に接続することができる。

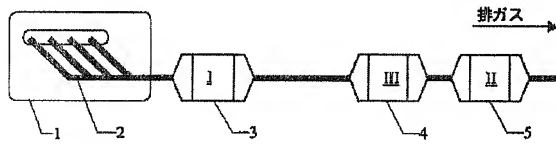
【図面の簡単な説明】

【図 1】3 個の触媒ユニット I ~ I I I の分離したコンバーターケーシングを有する排ガス浄化装置の図である。

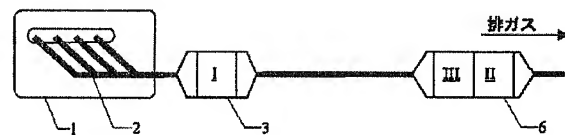
【図 2】共通するケーシング内の触媒ユニット I I I および I I の配置を有する排ガス浄化装置の図である。

【図 3】付加的な触媒ユニット I V を有する図 2 の排ガス浄化装置の図である。

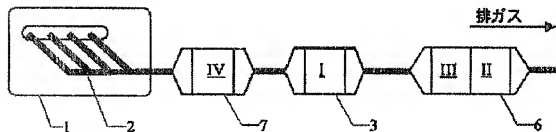
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

F 0 1 N 3/24

識別記号

F I

ターコード\* (参考)

F 0 1 N 3/24

E

B 0 1 D 53/36

1 0 1 A

(72) 発明者 バリー ファン ゼッテン  
ドイツ連邦共和国 ローデンバッハ ノル  
トリング 32

(72) 発明者 ユルゲン ギースホフ  
ドイツ連邦共和国 ビーバーゲミュント  
アム ブルクヴェルクスライン 10

(72) 発明者 パウル シュブルク  
ドイツ連邦共和国 パート ケーニッヒ  
アウサーハルプ 2

(72) 発明者 エグベルト ロックス  
ドイツ連邦共和国 ハーナウ グライフェ  
ンハーゲンシュトラッセ 12 ベー

(72) 発明者 トーマス クロイツァー  
ドイツ連邦共和国 カルペン フィリップ  
ーライスーシュトラッセ 13

Fターム(参考) 3G091 AA02 AA12 AB01 AB03 AB04  
AB05 AB06 BA01 BA14 FB03  
FB10 FB12 GB01W GB04X  
GB05W GB06W GB07W GB10W  
HA08 HA09 HA12  
4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02  
BA07X BA23X BA27X BA30X  
BA31X BA33X CC32 CC44